

Ein Beitrag zur
präparativen und physikalischen
Chemie des Promethiums

Wolfgang Theissig

Disbui. München

1988



Ein Beitrag zur präparativen und physikalischen
Chemie des Promethiums

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Wolfgang Theissig
aus Trostberg

1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Lux

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Nagorsen

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juli 1988

Die Durchführung dieser Arbeit wurde mir in großzügiger Weise von meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. F. Weigel†,

Leiter der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München ermöglicht. Hierfür sowie für seine wertvolle Anleitung und Unterstützung in experimentellen und theoretischen Fragen möchte ich mich aufrichtig bedanken. Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. F. Lux,

der das Promotionsverfahren nach dem Tod von Herrn Prof. Dr. F. Weigel übernommen hat.

Den Kollegen des Arbeitskreises, besonders den Herren Dres. V. Wishnevsky und G. Hoffmann, danke ich für Ihre stete Hilfsbereitschaft bei der Lösung praktischer Probleme sowie für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. R. Kohl (z. Zt. BGA, Neuherrberg) für die Unterstützung bei den Aufnahmen der Photonen-Spektren.

Nicht zuletzt danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Für Monika

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Apparatives und Arbeitstechniken	4
2.1	Arbeitstechniken der präparativen Mikrochemie	5
2.2	Röntgenographische Untersuchungen	6
2.2.1	Röntgentechnik	6
2.2.2	Bestimmung der Gitterparameter	7
2.3	Die DTA-Apparatur und ihre Eichung	8
2.4	Aufbau und Inbetriebnahme einer TG-Apparatur	11
3	Reinigung des ^{147}Pm	14
4	Promethium-Nitrat-Hexahydrat, $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	18
4.1	Darstellung und Charakterisierung von Vergleichsverbindungen	18
4.1.1	Präparation von $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$)	18
4.1.2	Röntgenographische Charakterisierung	19
4.1.3	Thermisches Verhalten	20
4.2	Promethium-Nitrat-Hexahydrat, $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24
4.2.1	Präparation	24
4.2.2	Röntgenographische Charakterisierung	24
4.2.3	Thermisches Verhalten	29
5	Chalkogenate des Promethiums	31
5.1	Promethium-Sulfat-Octahydrat, $\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	31
5.1.1	Darstellung und Charakterisierung von Vergleichsverbindungen	31
5.1.1.1	Präparation von $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$)	31
5.1.1.2	Röntgenographische Charakterisierung	32
5.1.1.3	Thermisches Verhalten	33
5.1.2	Promethium-Sulfat-Octahydrat, $\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	36
5.1.2.1	Präparation	36
5.1.2.2	Röntgenographische Charakterisierung	37
5.1.2.3	Thermisches Verhalten und Bestimmung der Dehydratationsenthalpie	41

5.2	Wasserfreies Promethium-Sulfat, $\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_3$	44
5.2.1	Darstellung und Charakterisierung von Vergleichsverbin- dungen	44
5.2.2	Wasserfreies Promethium-Sulfat, $\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_3$	47
5.2.2.1	Darstellung	47
5.2.2.2	Röntgenographische Charakterisierung	47
5.3	Promethium-Oxidsulfat, $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	51
5.3.1	Darstellung und Charakterisierung von Vergleichsverbin- dungen	51
5.3.2	Promethium-Oxidsulfat, $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	52
5.3.2.1	Präparation	52
5.3.2.2	Röntgenographische Charakterisierung	52
5.4	Promethium-Selenat-Octahydrat, $\text{Pm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	57
5.4.1	Darstellung und Charakterisierung von Vergleichsverbin- dungen	57
5.4.1.1	Präparation von $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$)	57
5.4.1.2	Röntgenographische Charakterisierung	58
5.4.1.3	Thermisches Verhalten und Bestimmung der Dehydrati- sierungsenergie	59
5.4.2	Promethium-Selenat-Octahydrat, $\text{Pm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	62
5.4.2.1	Präparation	62
5.4.2.2	Röntgenographische Charakterisierung	62
5.4.2.3	Thermisches Verhalten und Bestimmung der Dehydrati- sierungsenergie	66
5.5	Versuche zur Darstellung und Charakterisierung wasserfreier Lanthanoid-Selenate	69
5.6	Promethium-Tellurate	72
5.6.1	Promethium-Tellurat, Pm_2TeO_6 ($= \text{Pm}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_3$)	72
5.6.1.1	Präparation	72
5.6.1.2	Röntgenographische Charakterisierung	73
5.6.2	Promethium-Tellurat, $\text{Pm}_6\text{TeO}_{12}$ ($= 3\text{Pm}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_3$)	77
5.6.2.1	Präparation	77
5.6.2.2	Röntgenographische Charakterisierung	77

6	Chalkogenite des Promethiums	80
6.1	Versuche zur Darstellung von Lanthanoid-Sulfiten	80
6.2	Saures Promethium-Selenit-Tetrahydrat	82
6.2.1	Versuche zur Darstellung und Charakterisierung von Lanthanoid-Seleniten	82
6.2.2	Saures Promethium-Selenit-Tetrahydrat $\text{Pm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	83
6.2.2.1	Darstellung	83
6.2.2.2	Röntgenographische Untersuchung	84
6.3	Promethium-Tellurit, $\text{Pm}_2(\text{TeO}_3)_3$	86
6.3.1	Präparation	86
6.3.2	Röntgenographische Untersuchung	87
7	Chalkogenide des Promethiums	90
7.1	Sesquisulfide des Promethiums	90
7.1.1	α -Promethium-Sesquisulfid, $\alpha\text{-Pm}_2\text{S}_3$	90
7.1.1.1	Präparation	91
7.1.1.2	Röntgenographische Charakterisierung	92
7.1.2	γ -Promethium-Sesquisulfid, $\gamma\text{-Pm}_2\text{S}_3$	97
7.1.2.1	Darstellung	97
7.1.2.2	Röntgenographische Untersuchung	98
7.2	Promethium-Polysulfid, PmS_{2-x}	102
7.2.1	Darstellung	102
7.2.2	Röntgenographische Untersuchung	103
7.3	γ -Promethium-Sesquiselenid, $\gamma\text{-Pm}_2\text{Se}_3$	107
7.3.1	Darstellung	107
7.3.2	Röntgenographische Charakterisierung	108
7.4	Promethium-Polyselenid, PmSe_2	112
7.4.1	Darstellung	112
7.4.2	Röntgenographische Charakterisierung	113
7.5	Versuche zur Darstellung von Lanthanoid-Telluriden	116
8	Oxidchalkogenide des Promethiums	117
8.1	Promethium-Oxidsulfid, $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{S}$	117
8.1.1	Präparation	117
8.1.2	Röntgenographische Charakterisierung	118



8.2	Promethium-Oxidselenid, $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Se}$	122
8.2.1	Darstellung	122
8.2.2	Röntgenographische Charakterisierung	123
8.3	Promethium-Oxidtellurid, $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Te}$	127
8.3.1	Präparation	127
8.3.2	Röntgenographische Charakterisierung	127
9	Pm_2O_3 - MO_3 -Mischphasen ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{U}$)	133
9.1	Verbindungen des Typs $3\text{Pm}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}_3$ ($= \text{Pm}_6\text{MO}_{12}$) ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{U}$)	133
9.1.1	Darstellung der Verbindungen $\text{Pm}_6\text{MO}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{U}$)	134
9.1.2	Röntgenographische Charakterisierung	135
9.1.2.1	Röntgenographische Charakterisierung des $\text{Pm}_6\text{MoO}_{12}$	135
9.1.2.2	Röntgenographische Charakterisierung des $\text{Pm}_6\text{WO}_{12}$	137
9.1.2.3	Röntgenographische Charakterisierung des $\text{Pm}_6\text{UO}_{12}$	139
9.1.2.4	Zusammenfassende Übersicht	143
9.2	Verbindungen des Typs $\text{Pm}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}_3$ ($= \text{Pm}_2\text{MO}_6$) ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{U}$) ..	144
9.2.1	Darstellung der Verbindungen Pm_2MO_6 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{U}$)	144
9.2.2	Röntgenographische Charakterisierung	144
9.2.2.1	Röntgenographische Charakterisierung des Pm_2MoO_6	145
9.2.2.2	Röntgenographische Untersuchung des Pm_2WO_6	147
9.2.2.3	Röntgenographische Charakterisierung des Pm_2UO_6	149
9.3	Messung der Photonen-Spektren von Pm - M -Mischoxiden ($\text{M} = \text{W}, \text{U}$)	151
9.3.1	Allgemeines	151
9.3.2	Untersuchung der Pm_2O_3 -Ursubstanz	152
9.3.3	Untersuchung der Pm_2O_3 - WO_3 -Mischoxide	154
9.3.4	Untersuchung der Pm_2O_3 - UO_3 -Mischoxide	157
10	Absorptionsspektren des Pm^{3+} ($4f^4$ -System)	160
10.1	Absorptionsspektrum des Pm^{3+} in HClO_4 -Lösung	160
10.2	Kristallabsorptionsspektren des Pm^{3+} bei verschiedenen Temperaturen	163
10.2.1	Apparatives	163
10.2.2	Kristallabsorptionsspektren des Promethium-Sulfat- Octahydrats	164

11	Dampfphasenhydrolyse des Promethium(III)-Bromids	170
11.1	Allgemeines	170
11.2	Apparatives und Meßmethode	171
11.3	Auswertung der Hydrolysedaten	174
11.3.1	Berechnung der K_p -Werte	174
11.3.2	Berechnung der thermodynamischen Daten	176
11.3.3	Ergebnisse der Dampfphasenhydrolyse des PmBr_3	179
12	Zusammenfassung und Ausblick	183
13	Literatur	188

1 Einleitung und Problemstellung

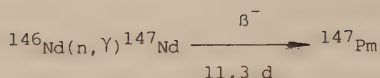
Das Promethium wurde erstmals 1945 von J. A. Marinsky und L. Glendenin bei der Aufarbeitung von Uranspaltprodukten eindeutig identifiziert (1). Die Isolierung des Elements in wägbaren Mengen gelang 1948 G. W. Parker und P. M. Lantz in Gestalt des Isotops ^{147}Pm (2).

Natürliches Promethium wies 1965 O. Erämetsä nach. Er konnte nach 30-jähriger Arbeit aus 6000 Tonnen Apatit $0,9 \cdot 10^{-11} \text{ g } ^{147}\text{Pm}$ isolieren und β -spektroskopisch identifizieren (3). Neben diesen Spuren von ^{147}Pm ist noch das Isotop ^{149}Pm in der Natur zu finden (4). Mittlerweile sind alle Promethium-Isotope mit den Nukleonenzahlen von 136 bis 154 bekannt. Von praktischer Bedeutung sind allerdings nur die langlebigeren Isotope ^{145}Pm , ^{146}Pm und ^{147}Pm . Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Zerfallseigenschaften dieser Nuklide.

Tabelle 1: Zerfallseigenschaften der wichtigsten Pm-Isotope

Nuklid	$t_{1/2}$ a	spez. Akt. Bq/g	Zerfallsart	Energien	Lit.
^{145}Pm	17,7	$5,18 \cdot 10^{12}$	e^- -Einfang α γ	2,24 MeV 67, 72 keV	(5)
^{146}Pm	1,94	$20,72 \cdot 10^{12}$	β^- γ	750 keV 450, 750 keV	(6, 7)
^{147}Pm	2,62	$34,37 \cdot 10^{12}$	β^- γ	225 keV 121 keV	(1)

Das in dieser Arbeit verwendete Isotop ^{147}Pm fällt sowohl als Primärprodukt bei der Spaltung von ^{233}U , ^{235}U und ^{239}Pu wie auch als Folgeprodukt des gleichzeitig entstehenden ^{146}Nd nach folgendem Schema an:



Trotz der hohen spezifischen Aktivität läßt sich das ^{147}Pm relativ leicht handhaben; die emittierte β -Strahlung von 225 keV ist einfach abzuschirmen. Allerdings tritt zusammen mit der β -Strahlung eine durchdringendere Bremsstrahlung auf, die jedoch durch Metalle mit hohen Ordnungszahlen stark abgeschwächt werden kann.

Die ersten Promethium-Verbindungen wurden von Parker und Lantz hergestellt (2). Zahlreiche weitere Verbindungen präparierten F. Weigel und V. Scherer in den Jahren 1964/1965, die über 90 % der bis 1984 bekannten Pm-Verbindungen ausmachten (8-15). Metallisches Promethium wurde erstmals von Weigel durch Reduktion von PmF_3 mit Lithium im Mikromaßstab hergestellt (16). Mit der Dampfphasenhydrolyse von PmCl_3 wurde von V. Wishnevsky 1967 die erste thermodynamische Untersuchung an diesem Element durchgeführt (17). Eine umfassende Übersicht über die Chemie des Promethiums wird von Weigel und Wheelwright gegeben (18-20).

Da das Promethium in allen Reaktortypen in erheblichen Mengen als Spaltprodukt anfällt und bei der Wiederaufarbeitung der Brennelemente abgetrennt werden muß, hat die Weiterführung der Untersuchungen der Verbindungen dieses Elements auch praktische Bedeutung erlangt; das Promethium hat inzwischen Einzug in die moderne Technik gefunden (Energiequellen, Lichtquellen). Das Ziel dieser Arbeit war es, die Untersuchungen zur präparativen und physikalischen Chemie des Promethiums weiterzuführen. Durch die Herstellung und röntgenographische Charakterisierung verschiedener neuer Verbindungen sollte ein weiterer Einblick in die Festkörperchemie des Elements 61 gewonnen werden. Es bot sich hier die Untersuchung von Verbindungen des Promethiums mit Elementen der sechsten Hauptgruppe an, da hierüber, mit Ausnahme der Oxide (10), bisher keine Daten vorlagen. Ebenso war die Präparation eines Promethium-Nitrats interessant, da das Element bei der Aufarbeitung von bestrahlten Reaktor-Brennstäben in salpetersaurer Lösung anfällt. Pniktide des Promethiums sind ebenfalls nicht bekannt. Versuche zur

Darstellung derartiger Verbindungen wurden jedoch nicht unternommen, da dies über das metallische Promethium erfolgen müßte, dessen Präparation in unserem Laboratorium zur Zeit noch nicht möglich ist. Im Hinblick auf die Darstellung von Bremsstrahlenquellen wurden ternäre Oxide des Promethiums mit Mo, W und U hergestellt, wobei die Wolfram- und Uran-Verbindungen gamma-spektrometrisch untersucht wurden. Die Aufnahme von Festkörper-Absorptionsspektren und Gamma-Spektren sowie die Dampfphasenhydrolyse von Promethium(III)-Bromid stellen einen weiteren Beitrag zur physikalischen Chemie des Promethiums dar.

2 Apparatives und Arbeitstechniken

Als starker β -Strahler erfordert ^{147}Pm erhöhte Sicherheitsvorkehrungen. Sämtliche Arbeiten mit diesem Isotop mußten deshalb in einem Handschuhkasten durchgeführt werden. Dieser wurde zusätzlich mit Bleiblechen (2 mm) umgeben und mit einem 5 cm starken Bleiglasfenster ausgerüstet, um die Bremsstrahlung abzuschirmen.

Für die vorliegende Arbeit standen anfänglich ca. 50 mg ^{147}Pm zur Verfügung, wobei, der intensiven radioaktiven Strahlung wegen, nur mit sehr kleinen Substanzmengen gearbeitet werden konnte. Dieser Umstand führte zwangsläufig zur Anwendung von Arbeitstechniken der Mikrochemie. Die kurze Halbwertszeit des ^{147}Pm machte eine erneute Anschaffung von 86 mg ($= 2,96 \cdot 10^{12}$ Bq) notwendig.

Um optimale Reaktionsbedingungen für die Präparation von Pm-Verbindungen zu finden, wurden zunächst Vorversuche mit den nichtradioaktiven Nachbarelementen - Sm und, vor allem, Nd - durchgeführt. Für die Untersuchungen der erhaltenen Produkte konnten in unserem Laboratorium folgende Geräte herangezogen werden:

- für Flüssigkeits-Absorptionsspektren: Spektralphotometer DB 5240 der Firma Beckman Instruments
- für Festkörper-Absorptionsspektren: Spektralphotometer MS 1206 der Firma Beckman Instruments
- für Wassergehaltsbestimmungen: Moisture-Analyser 902 H der Firma DuPont de Nemours

Auf die Röntgen-, DTA- und TG-Anlagen wird in den entsprechenden Kapiteln genauer eingegangen. Stickstoff- und Wasserstoffanalysen von nicht radioaktiven Substanzen konnten in dem Mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt werden.

2.1 Arbeitstechniken der präparativen Mikrochemie

Bei den angewandten Mikropräparationsverfahren kamen unter anderem Instrumente der Mikrochirurgie zum Einsatz. Nervensonden dienten dazu, getrocknete Niederschläge oder Produkte aus Festkörperreaktionen von den entsprechenden Gefäßwänden (Zentrifugengläser, Schiffchen) zu lösen. Das Überführen von Substanzen in Reaktionsgefäße oder in Röntgenkapillaren erfolgte mit einem Chalationslöffel.

Festkörperreaktionen wurden in einem selbst hergestellten Reaktionsrohr aus Quarz mit eingebautem Schutzrohr für ein Thermoelement durchgeführt. Das Reaktionsrohr wurde mit einem selbstgewickelten Quarzofen beheizt, der seinerseits zur besseren Wärmeausnutzung mit einem Keramikrohr umgeben war (siehe Abbildung 1). Mit dieser Ofenkonstruktion konnten ohne weiteres Temperaturen bis 1100 °C erreicht werden. An das Reaktionsrohr konnte ein Gasleitungssystem angeschlossen werden, so daß es möglich war, verschiedene Gase problemlos einzusetzen. Die als Probengefäße verwendeten Schiffchen aus Quarz oder Keramik wurden mit Pinzetten transferiert.

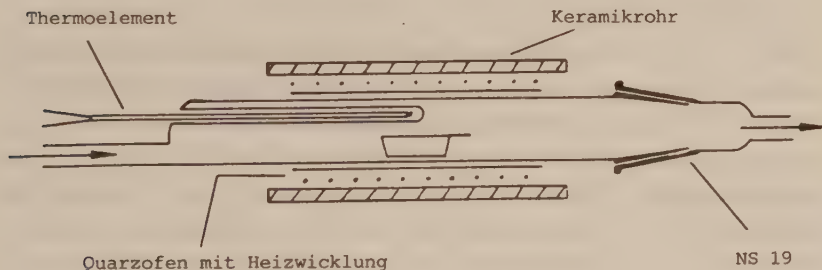


Abb. 1: Reaktionsrohr aus Quarz mit Ofen

Die Ausgangsverbindungen für Festkörperreaktionen wurden auf einer Mikrowaage der Firma Sartorius, Modell 4401, eingewogen. Als Wägegefäß diente ein kleiner Sinterkorundtiegel, der gleichzeitig als Probengefäß

für die DTA-Apparatur verwendet werden konnte. Zum Vermischen kleiner Probenmengen diente ein spezieller Mörser, der aus dem abgesägten Ende eines Zentrifugenglases konstruiert wurde.

Zum Abschmelzen von Röntgenkapillaren aus Quarz war die Verwendung eines Mikrobrenners im Handschuhkasten unerlässlich. Das Anzünden des Brenners erfolgte dabei mit einem "Glovebox-Feuerzeug", das aus einer an Kupferstiften befestigten Platinwendel bestand, die durch elektrischen Strom (über einen Fußschalter) zum Glühen gebracht werden konnte (21).

2.2 Röntgenographische Untersuchungen

2.2.1 Röntgentechnik

Die Charakterisierung der hergestellten Verbindungen erfolgte mit Hilfe von Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen. Die Arbeitsbedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2: Arbeitsbedingungen für Röntgenaufnahmen

Gerät	Iso-Debyeflex 2002, Fa. R. Seifert und Co.
Kameras	Durchmesser 57,3 mm, Fa. R. Seifert bzw. Fa. Huber
Röhre	Cu 2000 W 1x10 mm ² F 60-100, AEG
Hochspannung	40 kV
Röhrenheizstrom	35 mA
Strahlung	Cu-K
Filter	0,02 mm bzw. 0,05 mm Ni-Folie (siehe Text)
Rundblenden	0,5 mm
Belichtungszeiten	60 Minuten bei nicht radioaktiven Präparaten, 2-3 Stunden bei ¹⁴⁷ Pm
Röntgenfilme	Agfa Osray M3, Kodak DEF-2
Entwickler	Agfa Strukturix G 127
Fixierbad	Agfa-Röntgen-Schnellfixierbad G 334

Die hohe spezifische Aktivität des ^{147}Pm erforderte die Abschirmung des Röntgenfilms vor der β -Strahlung mit einer 0,05 mm starken Ni-Folie. Der 0,02 mm starke Ni-Filter, der normalerweise den Primärstrahl aus der Röhre vor Erreichen des Präparates monochromatisiert, wurde dann weggelassen.

Zur Untersuchung wurden geringe Mengen des Präparates in eine Quarzkapillare (0,3 mm, Fa. Glas) überführt, an deren Ende zur besseren Handhabung ein etwa 5 mm langes Quarzfüßchen angeschmolzen war. Die Kapillare selbst steckte dabei in einem einseitig zugeschmolzenen Glasrohr und war unterhalb ihrer trichterförmigen Öffnung mit Knetgummi abgedichtet. Nach dem Füllen wurde die Kapillare aus dem Schutzrohr herausgezogen, mit einem Mikrobrenner abgeschmolzen und sofort in ein Präparategläschen ausgeschleust. Dieses Verfahren erlaubt eine kontaminationsarme Vorbereitung der Röntgenproben. Die Dichtigkeit der dekontaminierten Kapillare wurde unter einem Operationsmikroskop überprüft und die Kapillare schließlich im Goniometerkopf der Kamera justiert. Die Intensitäten der erhaltenen Röntgenreflexe wurden visuell bestimmt.

2.2.2 Bestimmung der Gitterparameter

Zur Identifizierung der Pm-Verbindungen wurden die entsprechenden Verbindungen der Nachbarelemente herangezogen. Zum besseren Vergleich der erhaltenen Röntgenaufnahmen mit Literaturangaben zur Kristallstruktur wurden mit Hilfe eines selbst entwickelten Computerprogrammes (Schneider CPC 6128) Strichdiagramme erstellt. Zeigten die Strichdiagramme der entsprechenden Verbindungen Isotypie, so erfolgte mit ungefähren Gitterdaten eine Analogindizierung am Großrechner des Leibniz-Rechen-Zentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München, unter Anwendung des Programmes PULVER. Bei bekannter Raumgruppe der Vergleichssubstanzen wurden die Auswahlregeln aus den "International Tables for X-Ray Crystallography" mit in die Verfeinerungsrechnung eingegeben. Es konnten so nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die genauen Gitterkonstanten berechnet werden. Da ab August 1987 dieses Programm nicht mehr verfügbar und bis zum Abschluß dieser Arbeit kein ähnlich leistungsfähiger Ersatz installiert war, wurde zur Verfeinerung

der Gitterkonstanten einiger weniger Verbindungen ein einfaches, für kubische, tetragonale und hexagonale Systeme geeignetes Programm verwendet (22).

Im Falle der Sulfat-Octahydrate und Nitrat-Hexahydrate wurden mit dem Programm LAZY PULVERIX (23) aus Literaturdaten theoretische Strichdiagramme erstellt, um Vergleichsmöglichkeiten zu haben. An einigen ausgewählten Pm-Verbindungen wurde zusätzlich eine vereinfachte Intensitätsrechnung angewandt. Des weiteren wurden mit dem Programm SADIAN für einige Promethiumverbindungen Atomabstände berechnet.

2.3 Die DTA-Apparatur und ihre Eichung

Zur Untersuchung energetischer Effekte stand im Labor eine DTA-(Differential-Thermo-Analyse)-Apparatur der Fa. Linseis zur Verfügung. Die Apparatur ist so mit einem Inertgas-Handschuhkasten gekoppelt, daß sich nur der Ofen und der Meßkopf innerhalb der Box befinden, während die Steuer- und Registriergeräte außerhalb untergebracht sind.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten mit Hilfe der DTA-Apparatur die Dehydratisierungsenergien von Sulfaten und Selenaten des Neodyms, Promethiums und Samariums bestimmt werden. Eine Bestimmung der entsprechenden Energien der Nitrat-Hexahydrate führte zu keinen eindeutigen Ergebnissen.

Voraussetzung für die Bestimmung kalorischer Daten ist die Eichung der DTA-Apparatur, die nach (24) erfolgte. Hierzu wurden DTA-Diagramme von Substanzen mit bekannten Schmelzenthalpien in einem Temperaturbereich von 30-300 °C aufgenommen (24-26), da die Wasserabspaltung in diesem Bereich erwartet wurde. In Tabelle 3 sind die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Eichsubstanzen zusammengefaßt. Die optimalen Bedingungen für den Betrieb der DTA-Apparatur ist in Tabelle 4 wiedergegeben. Bei den aufgenommenen DTA-Diagrammen war immer ein reproduzierbarer Drift der Basislinie zu verzeichnen.

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Eichsubstanzen

Eichsubstanz	Schmelztemp. °C	Schmelzenthalpie kJ/mol	Lit.
Ga	29,8	5,598	(25)
S	118,9	1,617	(26)
Benzoessäure	121,0	17,376	(24)
In	157,0	3,268	(25)
AgNO ₃	212,0	11,900	(24)
Sn	232,0	7,081	(25)
Bi	268,5	11,104	(26)

Tabelle 4: DTA-Betriebsbedingungen

Aufheizrate	5 °C/Minute
Empfindlichkeit	25 V/Skalenbreite
Papiervorschub	0,5 cm/Minute
Probenmengen	8-20 mg
Referenzprobe	Al ₂ O ₃ -Pulver
Probentiegel	Sinterkorund
Box-Atmosphäre	Argon

Für die Bestimmung der Reaktionswärmen gilt:

$$\Delta H = K \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \, dt$$

Durch die Eichung wird der Proportionalitätsfaktor K bestimmt, der von der apparativen Anordnung und der Temperatur abhängig ist. In dem schmalen Temperaturbereich einer Reaktion kann der Wärmeübergangskoeffizient K jedoch als konstant angenommen werden. Das Integral kann wiederum durch die Peakfläche (F) ausgedrückt werden. Es gilt:

$$\Delta H = K \cdot F$$

Die Peakfläche wurde durch Auflegen eines Rasters (Millimeterpapier) bestimmt. Anhand der Meßergebnisse konnte mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eine Eichgerade ermittelt werden, die deutlich den Zusammenhang zwischen Schmelzenthalpie, Schmelztemperatur und Peakfläche zeigt (Abbildung 2). Die Geradengleichung lautet:

$$K = (32,92 \cdot 10^{-4} \pm 0,80 \cdot 10^{-4}) + 12,88 \cdot 10^{-8} \cdot T$$

Hieraus ist ersichtlich, daß der Wärmeübergangskoeffizient K in dem gewählten Temperturbereich keinen großen Änderungen unterliegt.

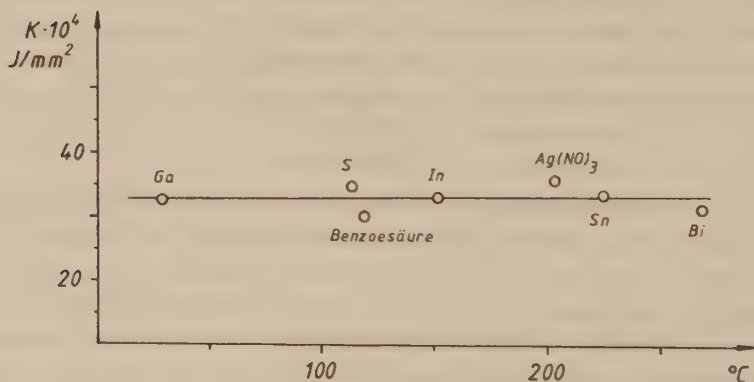


Abb. 2: DTA-Eichgerade zur Bestimmung des temperaturabhängigen Wärmeübergangskoeffizienten K ($K = \Delta H/F$)

2.4 Aufbau und Inbetriebnahme einer TG-Apparatur

Zur Untersuchung von thermischen Zersetzungsvorgängen wurde eine TG-Apparatur (Thermo-Gravimetrie) aufgebaut. Das Kernstück dieser Apparatur ist eine Cahn 2000 Electrobalance (Fa. Cahn Instruments, USA) mit einer Empfindlichkeit bis zu 0,1 µg. Die Waage ist für Vakuumbetrieb ebenso geeignet wie für den Betrieb mit verschiedenen Gasen.

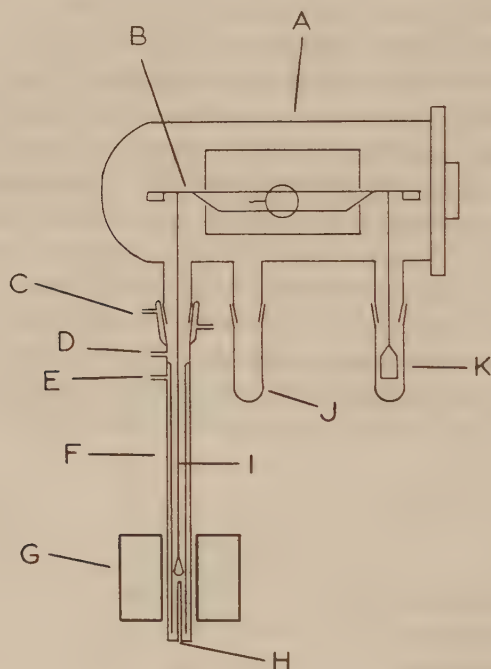
Als Probenaufnahme dient ein selbstgefertigtes Platinschälchen, das mit einem Quarzfaden (0,3 mm Durchmesser) an den Waagebalken angehängt wird. Das Schälchen befindet sich dabei in einem Quarzrezipienten mit wassergekühltem Schliff, eingebauter Thermoelementführung und Gas-Zu- und -Ableitung. Am Waagebalken sind Aufhängungen für Belastungen von maximal 1 g und 2,5 g vorgesehen. Zum Aufheizen der Proben dient ein Klein-Rohröfen der Fa. Haeraeus, der über einen Programmer der Fa. Netzsch gesteuert wird. Die maximal erreichbare Probentemperatur liegt bei 550 °C und wird mit einem Ni/Cr-Ni-Thermoelement gemessen (Abbildungen 3 und 4). Die Registrierung der Probentemperatur und des Gewichtsverlustes der Probe erfolgt mit einem xy-Schreiber der Fa. Netzsch. In Tabelle 5 sind die Betriebsbedingungen zusammengefaßt.

Tabelle 5: TG-Betriebsbedingungen

Aufheizgeschwindigkeit	5 °C/Minute
Papiervorschub	6 mm/Minute
Probenbehälter	Platin
Probenaufhängung	Quarz
Thermoelement	Ni/Cr-Ni
Probenmenge	4-10 mg

Zur Überprüfung der Genauigkeit der Waage wurde der Kristallwasserabbau von Kupfersulfat-Pentahydrat aufgenommen (Abbildung 5). Dabei wurde der in den Lehrbüchern angeführte stufenweise Kristallwasserabbau exakt reproduziert; die Gewichtsverluste wichen maximal um 0,2 % von der Theorie ab. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten nun die kri-

stallwasserhaltigen Selenate, Sulfate und Nitrate von Neodym und Samarium untersucht werden. Da die Apparatur für den Betrieb mit radioaktiven Substanzen noch nicht einsatzfähig war, wurden die Ergebnisse zur Erhärtung der entsprechenden DTA-Daten der untersuchten Pm-Verbindungen herangezogen.



A = Vakuumflasche

B = Waagebalken

C = gekühlter Schliff

D = Gaszuleitung

E = Gasableitung

F = Quarzrezipient

G = Kleinrohröfen

H = Thermoelementführung

I = Quarzfaden mit Pt-Schälchen
(Aufhängung für max. 1 g)

J = Aufhängung für Belastungen
bis max. 2,5 g

K = Waagschale für Gegengewicht

Abb. 3 Schematische Darstellung der Cahn-Waage mit Rezipienten

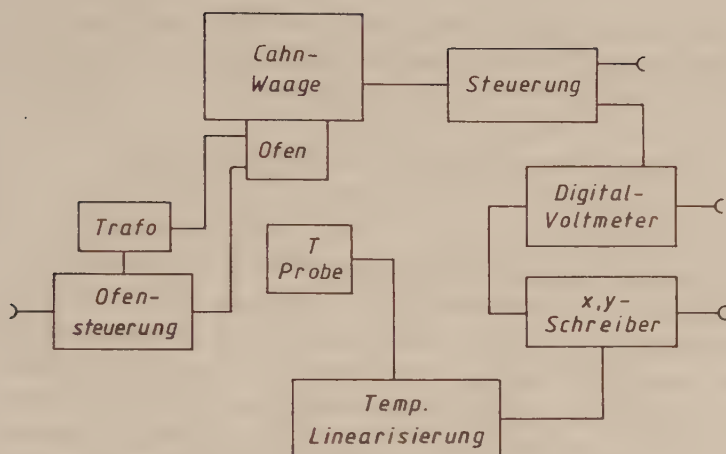


Abb. 4: Blockscheema: Cahn-Waage mit Steuer- und Registriergeräten

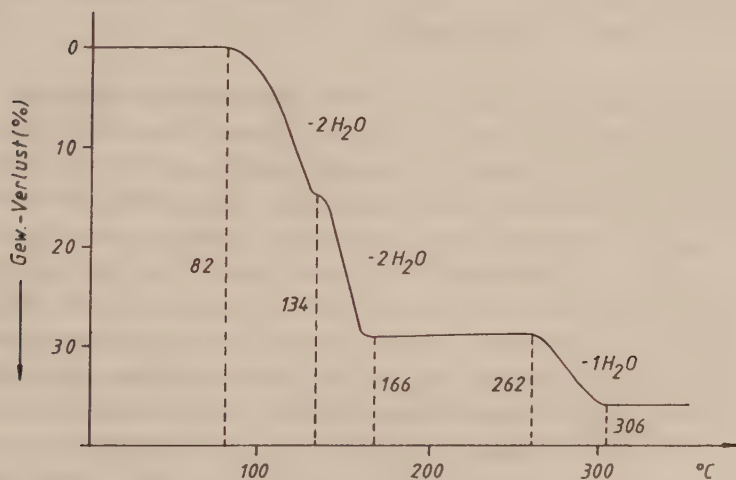
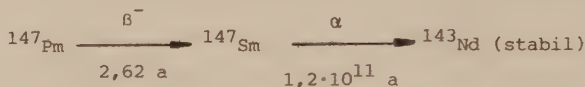


Abb. 5: Kristallwasserabbau von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

3 Reinigung des ^{147}Pm

Aufgrund der relativ kurzen Halbwertszeit des ^{147}Pm (2,62 a) bildet sich das Tochternuklid ^{147}Sm mit einer Rate von 0,07 % pro Tag radiogen nach:



Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, das ^{147}Sm in regelmäßigen Abständen abzutrennen. Die Herstellung vollkommen reiner Präparate von ^{147}Pm ist wegen dessen kurzer Halbwertszeit nicht möglich; reines Promethium liegt nur in dem Moment vor, in dem das Samarium abgetrennt worden ist. Die Reinheit der Promethium-Proben, die für die Experimente eingesetzt wurden, war besser als 99 %. Bei der zur Verfügung stehenden Pm-Charge lag das Pm:Sm-Verhältnis laut Hersteller (U.S. Department of Energy, Oak Ridge, TN) bei etwa 1:20. Es erschien deshalb sinnvoll, zunächst die Hauptmenge des Samariums abzutrennen, damit eine kurzzeitige, fast völlige Abtrennung ohne allzu große Mühe erfolgen konnte. Die Anwesenheit von Americium wurde durch Aufnahme eines Absorptionsspektrums der Urlösung ausgeschlossen.

Die Trennung erfolgte mit Hilfe eines Kationenaustauschers in der Ammoniumform (Dowex 50 W X 12, 50-100 mesh). Hierzu wurde das Pm/Sm-Oxidgemisch in 2 N HCl gelöst, die Lösung unter einer IR-Lampe zur Trockene eingedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen und auf den Austauscher aufgebracht (Austauschersäule: Länge: 15 cm, Innendurchmesser: 15 mm). Es bildete sich dabei eine ca. 1,5 cm lange, leicht rötlich gefärbte Bande, die im Dunkeln aufgrund der starken Strahlung des ^{147}Pm , leuchtete. Als Elutionsmittel diente eine 0,5 M α -Hydroxyisobuttersäure-Lösung, die mit konz. Ammoniak-Lösung auf einen pH von 3,57 eingestellt wurde (Beckman-pH-Meter 3500). Dieser pH-Wert wurde zuvor in Modellversuchen mit Neodym und Samarium ermittelt. Es konnte damit eine optimale Trennung in relativ kurzer Zeit erfolgen. Zur Verfolgung des Elutionsverlaufes wurden die Aktivitäten der einzelnen Fraktionen (85 Fraktionen zu je 12 ml) mit einem Dosisleistungs-

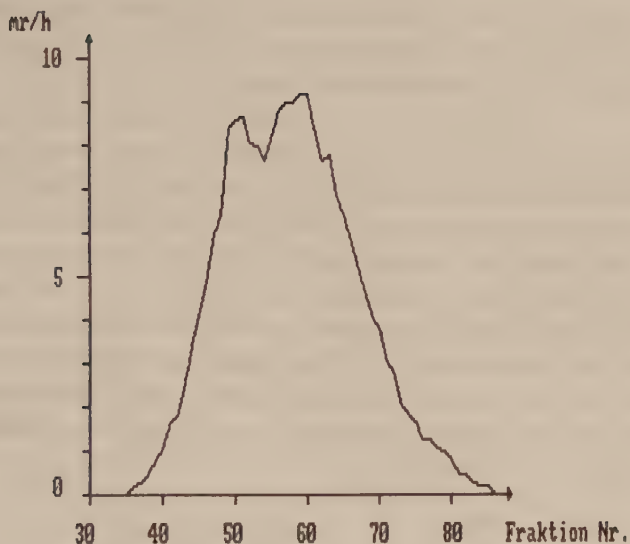


Abb. 6: Reinigung der Pm-Ausgangsladung; Aktivitätsverlauf während der Elution.

Meßgerät (Babyline 61, System CEA, Herfurth GmbH) gemessen (Abbildung 6).

Die relevanten Pm-Fractionen wurden vereinigt und mit konz. HCl-Lösung auf einen pH von 1-2 eingestellt und auf eine kleinere Säule (Innendurchmesser: 10 mm, Länge: 10 cm) aufgeladen. Die Butyratlösung lief dabei durch, während das Promethium und das restliche Samarium am Austauscherharz zurückgehalten wurden. Infolge der Zerstörung des Harzes durch die starke Strahlung des ^{147}Pm verfärbte sich die leicht rötliche Bande korallenrot. Bei Curium wurde von Hale und Moseley ein ähnliches Verhalten beobachtet (27). Durch Retention geringer Mengen Promethiums verfärbte sich das Harz im Laufe der Zeit blutrot. Das Promethium konnte nach Veraschen des Austauschers und anschließendem Auswaschen der Asche mit rauchender Salpetersäure zurückgewonnen werden.

Die Elution der adsorbierten Ionen (Pm^{3+} , Sm^{3+}) erfolgte nun mit 6 M HCl-Lösung. Nach Einengen der stark sauren Elutionslösung, Fällung des

Hydroxids mit gasförmigem Ammoniak und anschließendem Waschen mit Wasser wurde der Niederschlag in 2 M HCl gelöst. In der so erhaltenen Stammlösung lag das Pm:Sm-Verhältnis bei etwa 1:1.

Die Stammlösung konnte nun, nach Bedarf, in kleinen Teilen weiter gereinigt werden. Die Feinreinigung des Promethiums erfolgte unter Verwendung einer kleineren Säule auf die gleiche Weise, wie oben beschrieben. Später wurde jedoch dazu übergegangen, aus der eluierten Butyrat-Lösung nach Einstellen auf pH=3 das Pm-Oxalat zu fällen und dies zum Oxid zu verglühen. Dieser Vorgang brachte eine erhebliche Zeitersparnis bei der Pm-Reinigung. In Abbildung 7 ist der Pm/Sm-Trennungsgang nochmals als Fließschema zusammengefaßt. Nach erfolgter Samarium-Abtrennung wurde zur Kontrolle ein Absorptionsspektrum in 10 %iger HClO_4 -Lösung aufgenommen (siehe auch Abschnitt 10.1).

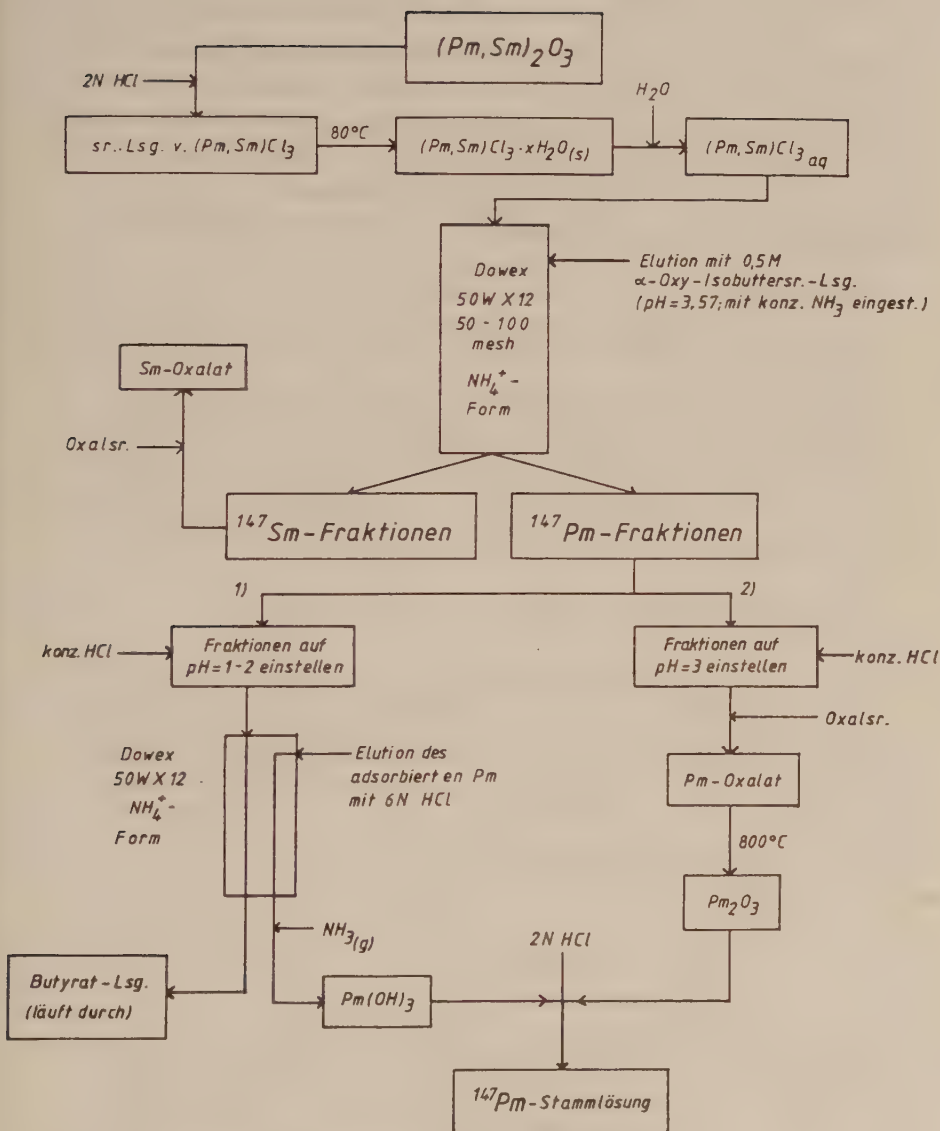


Abb. 7: Trennungsgang zur Abtrennung des ^{147}Sm von ^{147}Pm

4 Promethium-Nitrat-Hexahydrat, $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Das Promethium-Nitrat war von besonderem Interesse, da das Element 61 bei der Aufarbeitung von bestrahlten Reaktor-Brennelementen in salpetersaurer Lösung anfällt. Die Darstellung eines Promethium-Nitrats wurde bereits von Parker, Lantz (28) und Weigel (29) beschrieben; die Autoren schlossen allerdings nur aufgrund der Herstellungsweise (Eindampfen einer salpetersauren Pm-Lösung) auf die Existenz eines Nitrats.

4.1 Darstellung und Charakterisierung von Vergleichsverbindungen

Trotz der Vielzahl der Versuche zur Darstellung von Vergleichsverbindungen für kristallwasserhaltige Promethium-Nitrate konnte von Neodym und Samarium nur das Hexahydrat gefaßt und charakterisiert werden. Obwohl in der Literatur beschrieben (30-35), waren Nitrate mit niedrigerem Wassergehalt nicht reproduzierbar herzustellen.

4.1.1 Präparation von $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Nd, Sm)

Die Präparation der Nitrat-Hexahydrate von Neodym und Samarium erfolgte durch Lösen der Oxide in 65 %iger Salpetersäure, Einengen der Lösungen unter einer IR-Lampe bis zur beginnenden Kristallisation und anschließendem Eindunsten im Luftstrom. Die Produkte fielen dabei als blauvio-

Tabelle 6: Analysen von $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Nd, Sm)

	Nd-Nitrat		Sm-Nitrat	
	gef. %	ber. %	gef. %	ber. %
Ln-Gehalt	33,04	32,91	33,92	33,84
N-Gehalt	9,43	9,59	9,29	9,45
H-Gehalt	2,74	2,76	2,72	2,72

lette (Nd) bzw. blaß-gelbe (Sm) Kristallkuchen an. Das Vorliegen der entsprechenden Nitrat-Hexahydrate konnte durch Bestimmung der Metall-, Stickstoff- und Wassergehalte sowie durch eine thermogravimetrische Untersuchung (s. u.) bestätigt werden. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

4.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Nach der Anfertigung von Debye-Scherrer-Aufnahmen konnte durch Vergleich der danach erstellten Strichdiagramme eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Mironov (30) festgestellt werden (siehe Abbildung 9). Allerdings sind dort von den Nitrat-Hexahydraten des Neodyms und des Samariums nur die Strichdiagramme ohne die dazugehörigen Netzebenenabstände dargestellt, so daß die Linienlagen nur relativ ungenau zu bestimmen sind. Dagegen wichen bei Odent (31) einige Werte und vor allem Intensitätsangaben zum Teil beträchtlich ab.

Tabelle 7: Gitterdaten der Nitrat-Hexahydrate von Neodym und Samarium

	Nd-Nitrat	Sm-Nitrat
Symmetrie		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (Nr.2)
a Å	$9,23 \pm 0,04$	$9,22 \pm 0,05$
b Å	$11,62 \pm 0,06$	$11,77 \pm 0,06$
c Å	$6,81 \pm 0,03$	$6,77 \pm 0,04$
α	$89,05^\circ$	$91,31^\circ$
β	$111,37^\circ$	$111,44^\circ$
γ	$109,66^\circ$	$108,78^\circ$
V Å ³	635,2	639,4
D _x g/cm ³	2,29	2,31
Z		2

Mit Angaben über Atompositionen und Gitterparametern aus (33) wurde zusätzlich eine Intensitätsrechnung durchgeführt und ein theoretisches Strichdiagramm des Praseodym-Nitrat-Hexahydrats erstellt, das ebenfalls zum Vergleich diente. Mit den Ergebnissen der Intensitätsrechnung war es nun möglich, die Neodym- und Samarium-Verbindung zu indizieren und die Gitterparameter zu bestimmen.

In Abbildung 9 (S. 25) sind die entsprechenden Strichdiagramme gegenübergestellt, Tabelle 7 gibt die Gitterdaten der Nitrat-Hexahydrate von Neodym und Samarium wieder. Die Indizes werden nur bei der später beschriebenen Promethium-Verbindung angegeben.

4.1.3 Thermisches Verhalten

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens wurden die Nitrat-Hexahydrate des Neodyms und des Samariums in der TG- und der DTA-Apparatur aufgeheizt (Einwaagen jeweils ca. 8 mg bzw. 18 mg). Die erhaltenen Diagramme sind in den Abbildungen 8 (TG) und 12 (DTA zusammen mit dem Pm-Nitrat; S. 30) zu sehen.

Die thermogravimetrische Untersuchung zeigt, daß die Zersetzung der Nitrat-Hexahydrate mit der Abgabe von Kristallwasser bei 44 °C (Nd) bzw. bei 46 °C (Sm) beginnt. Die Dehydratisierung ist zwischen 270 und 290 °C abgeschlossen und die registrierten Gewichtsverluste bestätigen das Vorliegen der Hexahydrate; die Bildung beständiger Zwischenstufen konnte dabei nicht festgestellt werden. Die so entstandenen instabilen, wasserfreien Nitrats zersetzen sich über die Oxid-Nitrats unter Abgabe von Stickstoffoxiden weiter, bis schließlich bei 733 bzw. 671 °C die Oxide als Zersetzungsprodukte vorliegen.

Da mit der in Abschnitt 2.4 beschriebenen TG-Apparatur nur Probertemperaturen bis etwa 600 °C zu erreichen waren, wurden die Diagramme oberhalb dieser Temperatur durch thermogravimetrische Messungen in der DTA-Apparatur ergänzt. Hierzu wurden die Proben auf bestimmte Temperaturen aufgeheizt und nach dem Abkühlen ausgewogen. Die mit der TG-Apparatur ermittelten Gewichtsverluste sind in Tabelle 8 aufgeführt.

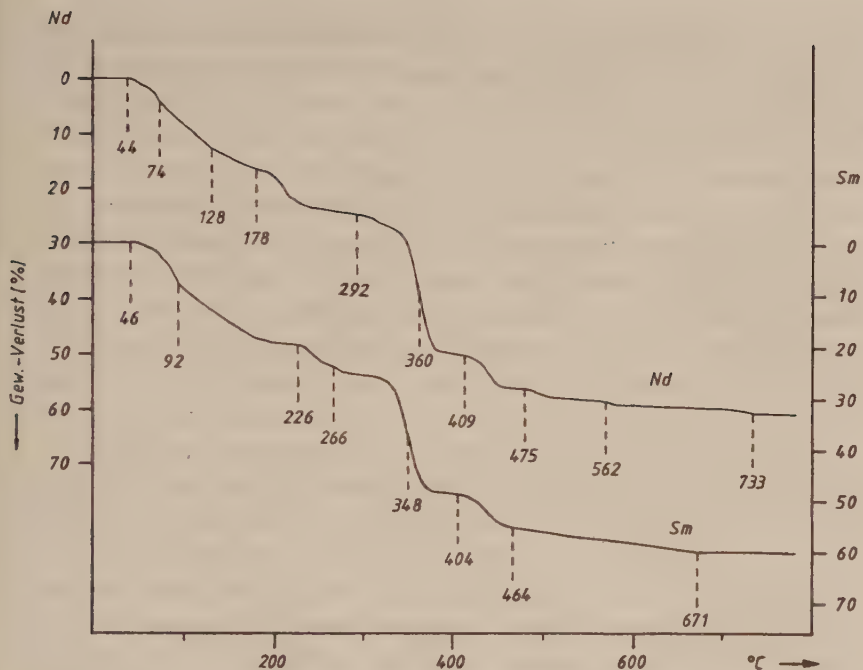
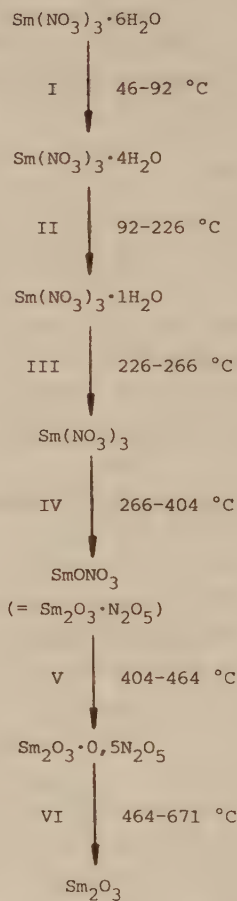
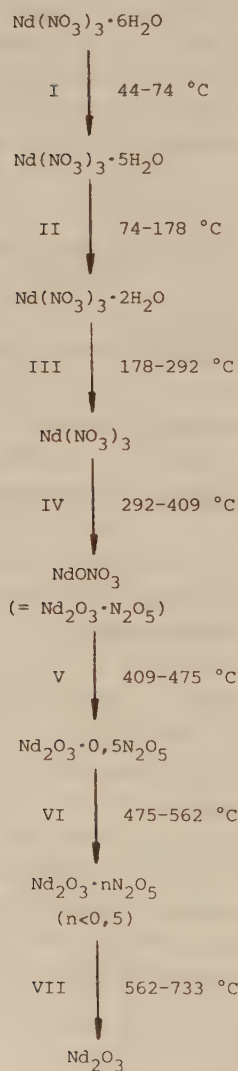


Abb. 8: Thermogravimetrie-Kurven der Nitrat-Hexahydrate von Nd und Sm

Tabelle 8: Registrierte Gewichtsverluste beim Abbau der Nitrat-Hexahydrate von Neodym und Samarium in der TG-Apparatur

Abbaustufe (s. S. 22)	Nd-Nitrat Gewichtsverlust		Sm-Nitrat Gewichtsverlust	
	gef. %	ber. %	gef. %	ber. %
I	4,02	4,11	8,00	8,10
II	16,32	16,44	19,94	20,26
III	24,24	24,66	24,12	24,31
IV	49,64	50,70	48,73	48,60
V	55,61	55,46	55,13	54,70

Auf der Basis der thermogravimetrischen Untersuchungen werden für die Zersetzung der Nitrat-Hexahydrate von Neodym und Samarium folgende Schemata vorgeschlagen:



Der für das Neodym-Nitrat-Hexahydrat ermittelte Temperaturbereich der Dehydratisierung stimmt mit den Angaben in (36) und (37) überein. Nach Wendlandt (36) ist jedoch das wasserfreie Nitrat über einen größeren Temperaturbereich hinweg stabil (bis 380 °C) und die Bildung des Oxidnitrats erst bei 475 °C abgeschlossen. Chizhikov (37) berichtet ebenfalls über ein bis 350 °C stabiles wasserfreies Neodym-Nitrat. Die Endtemperaturen der Zersetzung werden angegeben mit 690 (37), 770 (38) und 830 °C (36). Der in dieser Arbeit experimentell bestimmte Kurvenverlauf der Zersetzung des Neodym-Nitrat-Hexahydrates stimmt im wesentlichen mit dem von Molodkin (38) gefundenen Verlauf überein. Dieser gibt jedoch ein etwas anderes Abbauschema an, in dem kein wasserfreies Nitrat vertreten ist.

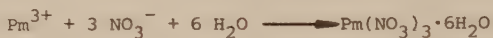
Abweichend von den Abbauergebnissen des Neodym-Nitrats findet Wendlandt (36) beim Samarium-Nitrat ein stabiles Oxidnitrat als Abbauzwischenstufe, was nicht bestätigt werden konnte.

Mit den Ergebnissen aus der TG-Untersuchung lassen sich nun die energetischen Ereignisse in den erhaltenen DTA-Diagrammen (Abb. 12, S. 30) interpretieren. Die endothermen Peaks zwischen 55 und 250 °C entsprechen somit der Dehydratisierung der Nitrate und die Peaks zwischen 250 und etwa 425 °C der Zersetzung der wasserfreien Nitrate zu den Oxidnitraten. Der jeweils letzte Peak in den Diagrammen gibt die weitere Abgabe von Stickstoffoxiden wieder. Bei Temperaturen über 500 °C konnten mit der vorhandenen Apparatur keine weiteren energetischen Effekte festgestellt werden.

4.2 Promethium-Nitrat-Hexahydrat, $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

4.2.1 Präparation

Zur Darstellung des Promethium-Nitrat-Hexahydrats wurden ca. 9 mg Promethium-Hydroxid mit konz. Salpetersäure versetzt und die entstandene violettrosa Lösung vorsichtig unter der IR-Lampe bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Über Nacht schieden sich nadelförmige Kristalle aus, die nach Abpipettieren der Mutterlauge im Luftstrom getrocknet wurden.



Ein kleiner Teil des so erhaltenen violettrosa Produktes wurde anschließend zur röntgenographischen Untersuchung in eine Quarzkapillare eingeschmolzen.

4.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Auswertung der Röntgenaufnahme des Promethium-Nitrats ist in Tabelle 9 dargestellt. Der Vergleich mit den Strichdiagrammen der selbst hergestellten Neodym- und Samarium-Nitrate, den Strichdiagrammen aus der Literatur und dem für das Praseodym-Nitrat-Hexahydrat aus der Intensitätsrechnung ermittelten Diagramm zeigt, daß es sich um das Hexahydrat handelt (Abb. 9) und die Verbindung triklin kristallisiert. Mit Hilfe der Ergebnisse der Intensitätsrechnung konnte nun das Nitrat-Hexahydrat des Promethiums indiziert werden.

Mit den Atompositionen des Praseodym-Nitrats (33) und den für das Promethium-Nitrat bestimmten Gitterkonstanten wurden unter Verwendung des Programmes ORTEP der Pm-Koordinationspolyeder gezeichnet sowie mit dem Programm SADIAN die Atomabstände berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10 und Tabelle 10 wiedergegeben. Die Struktur besteht folglich, in Analogie zur Praseodym-Verbindung (33), aus neutralen $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Komplexen, die durch Wasserstoffbrücken oder über die beiden restlichen Wassermoleküle miteinander verbunden sind.

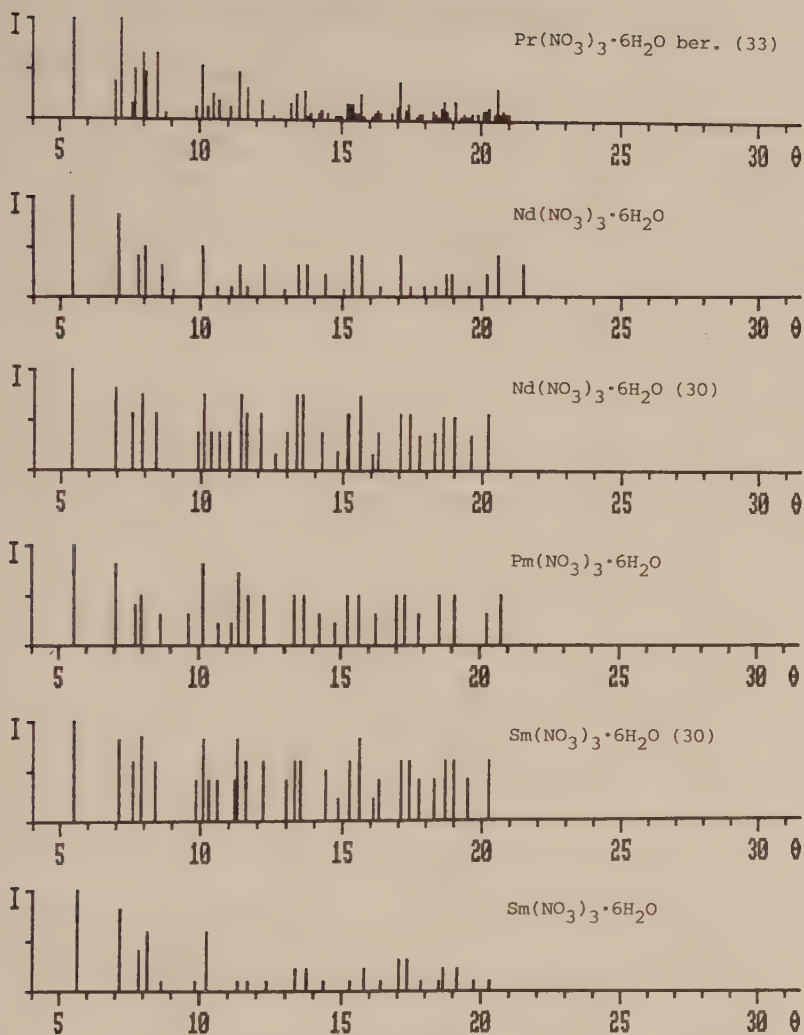


Abb. 9: Strichdiagramme der Lanthanoid-Nitrat-Hexahydrate

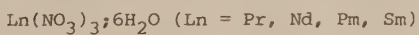


Tabelle 9: Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Theta	I/I_0	d	$d_{\text{ber.}}$	h	k	l
5,55	100	7,971	7,995	1	0	0
7,05	80	6,281	6,283	0	0	1
7,75	40	5,717	5,768	0	-1	1
7,95	50	5,574	5,545	-1	2	0
8,65	30	5,126	5,163	0	1	1
9,65	30	4,599	* * *	*	*	*
10,15	80	4,374	4,382	1	-1	1
10,70	20	4,152	4,145	-2	0	1
11,15	20	3,986	3,997	-2	2	0
11,38	70	3,907	3,901	-2	2	1
11,75	50	3,786	3,797	1	2	-1
12,28	50	3,624	3,618	1	1	1
13,35	50	3,339	3,329	0	-3	1
13,70	50	3,255	3,247	-2	3	1
14,25	30	3,132	3,126	0	-1	2
14,80	20	3,018	3,014	2	-2	1
15,25	50	2,931	2,932	1	3	-1
15,65	50	2,858	2,858	2	1	-2
16,25	30	2,755	2,755	2	-3	1
17,00	50	2,637	2,638	-3	1	2
17,28	50	2,595	2,594	1	-2	2
17,80	30	2,522	2,522	2	2	-2
18,55	50	2,423	2,422	-3	4	1
19,10	50	2,356	2,356	1	4	-1
20,25	30	2,227	2,227	-2	0	3
20,75	50	2,176	2,179	3	0	1

Fortsetzung Tabelle 9:

Symmetrie: triklin

Raumgruppe: $P\bar{1}$ (Nr. 2)

$a = 9,19 \pm 0,03 \text{ \AA}$ $\alpha = 89,38^\circ$

$b = 11,69 \pm 0,04 \text{ \AA}$ $\beta = 110,67^\circ$

$c = 6,77 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $\gamma = 110,32^\circ$

$V = 633,2 \text{ \AA}^3$

$D_x = 2,31 \text{ g/cm}^3$

$Z = 2$

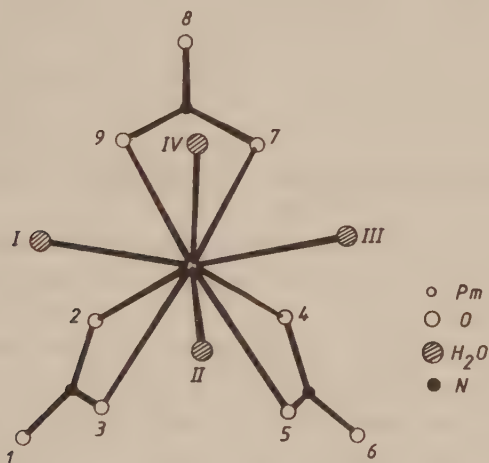


Abb. 10: Koordinationspolyeder des Pm im Promethium-Nitrat-Hexahydrat
(berechnet mit Atompositionen des mit der gleichen Struktur
kristallisierenden Praseodym-Nitrat-Hexahydrats (33))

In Tabelle 11 sind nochmals die Gitterparameter der einzelnen Nitrats zusammengestellt, Abbildung 11 zeigt die Zellvolumina und die röntgenographischen Dichten. Wie deutlich zu erkennen ist, liegen die für das Samarium-Nitrat bestimmten Werte zwischen den in der Literatur angegebenen, stark divergierenden Daten. Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle läßt sich zu 2 berechnen.

Tabelle 10: Atomabstände im Promethium-Nitrat-Hexahydrat

Abstand		Abstand	
Å		Å	
Pm - H ₂ O I	2,47	Pm - O 2	2,63
Pm - H ₂ O II	2,46	Pm - O 3	2,60
Pm - H ₂ O III	2,47	Pm - O 4	2,64
Pm - H ₂ O IV	2,56	Pm - O 5	2,72
		Pm - O 7	2,55
		Pm - O 9	2,52

Tabelle 11: Vergleich der Gitterdaten der Verbindungen $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Ln	a	b	c	α	β	γ	V	D_x	Lit.
	Å	Å	Å				Å ³	g/cm ³	
Pr	9,19	11,70	6,78	89,00°	110,67°	110,17°	635,7	2,27	(33)
Nd	9,23	11,62	6,81	89,05°	111,37°	109,66°	635,2	2,29	--
Pm	9,19	11,69	6,77	89,38°	110,67°	110,32°	633,2	2,31	--
Sm	9,20	11,70	6,78	91,00°	112,00°	109,00°	631,7	2,34	(33)
Sm	9,22	11,77	6,77	91,31°	111,44°	108,78°	639,4	2,31	--
Sm	9,22	11,90	6,79	91,00°	112,00°	109,00°	644,8	2,29	(39)

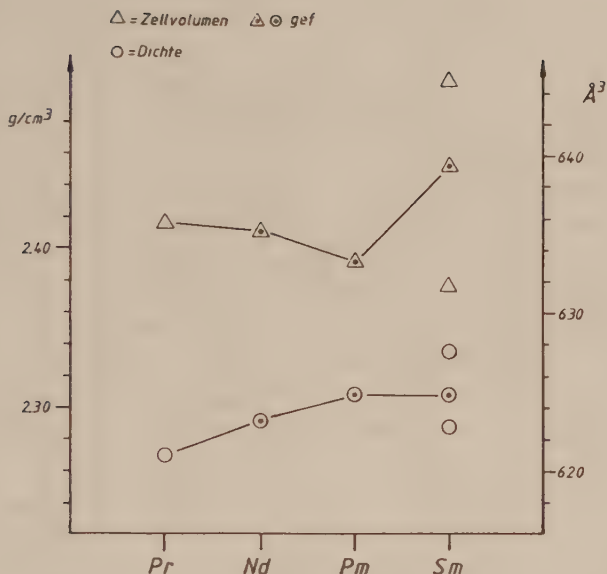


Abb. 11: Vergleich der röntgenographischen Dichten und Zellvolumina der Nitrat-Hexahydrate von Pr (33), Nd (33), Pm und Sm (33,39)

4.2.3 Thermisches Verhalten des $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens wurden ca. 17 mg des Promethium-Nitrat-Hexahydrats in der DTA-Apparatur aufgeheizt. Das erhaltene Diagramm ist in Abbildung 12 zu sehen.

Aus den DTA-Diagrammen und den TG-Kurven (Abb. 8, S. 21) der Nitrats des Neodyms und des Samariums kann nun gefolgert werden, daß die Dehydratisierung des $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei ca. 50 °C beginnt und zwischen 270 und 280 °C beendet ist. Gleichzeitig fängt der Abbau des wasserfreien Nitrats zum Oxidnitrat an, welches sich bei ca. 400 °C gebildet haben soll und sofort unter weiterer Abgabe von Stickstoffoxiden (über die Zwischenstufe $\text{Pm}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{N}_2\text{O}_5$; Peak bei 470 °C) zum Promethium-Oxid abgebaut wird. Über die Temperatur, bei der das reine Promethium-Oxid vorliegt, kann keine Aussage gemacht werden, da bei Temperaturen oberhalb von 500 °C keine weiteren energetischen Ereignisse wahrgenommen werden konnten, obwohl die Zersetzung noch nicht abgeschlossen war.

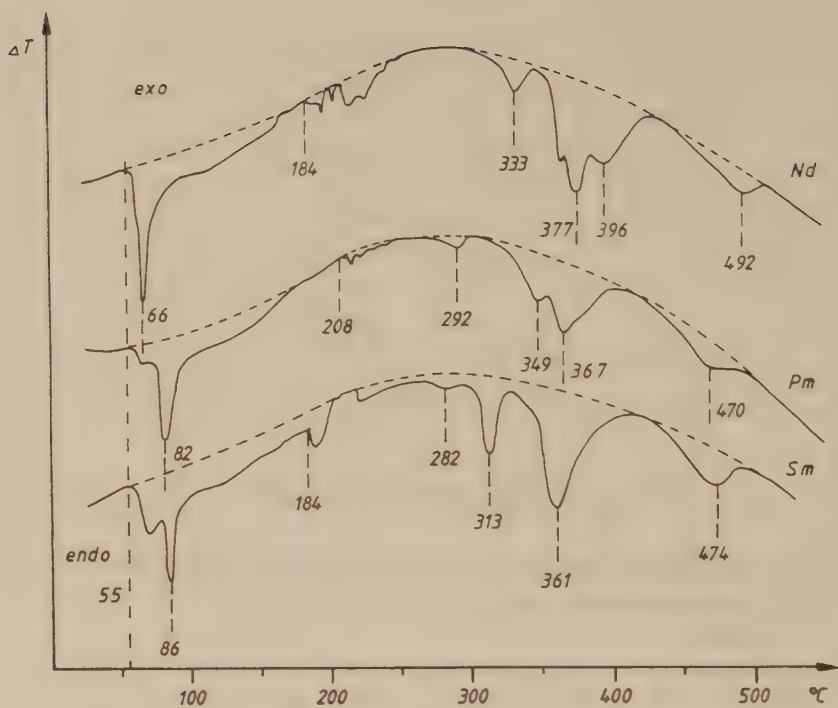


Abb. 12: Vergleich der DTA-Diagramme der Nitrat-Hexahydrate von Neodym, Promethium und Samarium

5 Chalkogenate des Promethiums

5.1 Promethium-Sulfat-Octahydrat, $\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Aus wässrigen Lösungen kristallisieren die Lanthanoid-Sulfate in der Regel als Octahydrate. Trotz zahlreicher Literaturangaben war für die spätere Identifizierung des Promethium-Sulfats eine weitere Untersuchung der Lanthanoid-Sulfate notwendig, da sowohl unterschiedliche röntgenographische Ergebnisse als auch verschiedene Verhaltensweisen beim Kristallwasserabbau in der Literatur zu finden sind.

5.1.1 Darstellung und Charakterisierung von Vergleichsverbindungen

5.1.1.1 Präparation von $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Nd, Sm)

Die Darstellung der Sulfat-Octahydrate von Neodym und Samarium gelang durch Lösen der wasserfreien Sulfate (siehe Abschnitt 5.2) in Eiswasser und anschließendem Einengen der Lösungen unter einer IR-Lampe, bis der größte Teil der Sulfate auskristallisiert war. Nach Abpipettieren der überstehenden heißen Lösung wurden die Kristalle im Luftstrom getrocknet. Die Octahydrate der Lanthanoid-Sulfate besitzen die Eigenschaft, sich in der Kälte besser zu lösen als in der Wärme.

Die an den erhaltenen kristallinen Produkten durchgeführten Analysen bestätigten das Vorliegen der gewünschten Vergleichsverbindungen. Die Metallgehalte wurden durch komplexometrische Titration und durch Vergleichen der Sulfate bei 1400 °C in einem Rhodium-Ofen bestimmt, der Sulfatgehalt als Schwefelsäure durch Säure-Base-Titration nach Adsorption der Metallionen an einem Kationenaustauscher. Der Wassergehalt wurde nach Erhitzen auf 500 °C gravimetrisch ermittelt. Der Abbau zu den Oxidsulfaten bei 850 °C diente zusätzlich zur Metallbestimmung; die Abbauprodukte (wasserfreie Sulfate, Oxidsulfate und Oxide) konnten außerdem röntgenographisch identifiziert werden. In Tabelle 12 sind die Analysenergebnisse zusammengefaßt.

Die direkte Darstellung der Sulfate durch Lösen der Oxide in Schwefelsäure gelang nicht, da selbst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser die noch anhaftende Schwefelsäure nicht entfernt werden konnte. Auch Waschen der schwefelsäurehaltigen Kristalle mit Ethanol und anschließendes Umkristallisieren aus Wasser führte nicht zum reinen Produkt.

Tabelle 12: Ergebnisse der Analysen der Sulfat-Octahydrate von Neodym und Samarium

	Nd-Sulfat		Sm-Sulfat	
	gef. %	ber. %	gef. %	ber. %
Metall-Gehalt	40,04	40,03	41,01	41,03
Sulfat-Gehalt	40,29	39,98	38,83	39,31
Wasser-Gehalt	19,87	19,99	20,02	19,66

5.1.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Bei der röntgenographischen Identifizierung der Sulfat-Octahydrate von Neodym und Samarium stellte sich heraus, daß die gefundenen Röntgendaten nicht mit den Daten Mironovs (40) übereinstimmen. Die angefertigten Pulveraufnahmen entsprechen jedoch den Angaben Ivanovs (41, 42) (Abb. 15, S. 40). Wie bei den Nitraten waren auch hier nur Diffraktogramme bzw. Strichdiagramme ohne die dazugehörigen Netzebenenabstände in den Publikationen abgebildet, so daß die Linienlagen nur relativ ungenau abzuschätzen waren. Schließlich wurde noch mit Atompositionen des Prasäodym-Sulfat-Octahydrats (43) eine Intensitätsrechnung durchgeführt und ein Strichdiagramm erstellt, das zusätzlich die Ergebnisse bestätigte. Damit war es nun möglich, die Sulfate monoklin zu indizieren und ihre Gitterparameter zu bestimmen. Die entsprechenden Strichdiagramme sind in Abbildung 15 (S. 40) im Vergleich mit der Promethium-Verbindung dargestellt. Tabelle 13 zeigt die in dieser Arbeit bestimmten Gitterpa-

rameter der Sulfat-Octahydrate von Neodym und Samarium. Die Gitterdaten werden in Tabelle 16 und in Abbildung 14 (S. 39) nochmals im Vergleich mit den Literaturdaten wiedergegeben. Wie deutlich zu sehen ist, konnte eine gute Übereinstimmung bei den röntgenographisch bestimmten Dichten und Zellvolumina erzielt werden.

Tabelle 13: Gitterdaten der Sulfat-Octahydrate von Nd und Sm

	Nd-Sulfat	Sm-Sulfat
Symmetrie	monoklin	
Raumgruppe	Cc (Nr.9)	
a Å	$13,66 \pm 0,02$	$13,57 \pm 0,04$
b Å	$6,80 \pm 0,01$	$6,76 \pm 0,02$
c Å	$18,42 \pm 0,03$	$18,37 \pm 0,05$
β	$102,54^\circ$	$102,54^\circ$
V Å ³	1670,0	1645,1
D _x g/cm ³	2,87	2,96
Z	2	

5.1.1.3 Thermisches Verhalten

Über den Verlauf der Entwässerung beim Erhitzen der Sulfat-Octahydrate der Lanthanoide sind in der Literatur ebenfalls unterschiedliche Angaben zu finden. Nach älteren TG-Untersuchungen Wendlandts (44) erfolgt die Dehydratation des Neodym-Sulfats in drei Stufen, die des Samarium-Sulfats in einer Stufe. Späteren DTA-Untersuchungen zufolge entstehen jedoch in beiden Fällen zunächst das Penta- und Dihydrat, bevor bei etwa 350 °C die wasserfreien Sulfate vorliegen (45).

Alekseenko et al. (DTA, TG) (46), Ivanov (TG) (41) und Bukovec et al. (DTA, TG) (47) finden hingegen keine Bildung intermediärer Hydratstufen, sondern einen kontinuierlichen Kristallwasserabbau, der zwischen etwa 250 und 290 °C abgeschlossen ist. Die thermischen Untersuchungen

der Sulfat-Octahydrate wurden von allen Autoren im trockenen Luftstrom durchgeführt.

Zur weiteren Untersuchung des Sachverhalts wurden nun die Sulfat-Octahydrate von Neodym und Samarium in der TG- und in der DTA-Apparatur aufgeheizt (je ca. 8 bzw. 20 mg). Die TG-Diagramme sind in Abbildung 13 wiedergegeben, während die DTA-Ergebnisse zusammen mit dem Pm-Sulfat in Abbildung 16 (S. 42) zu sehen sind.

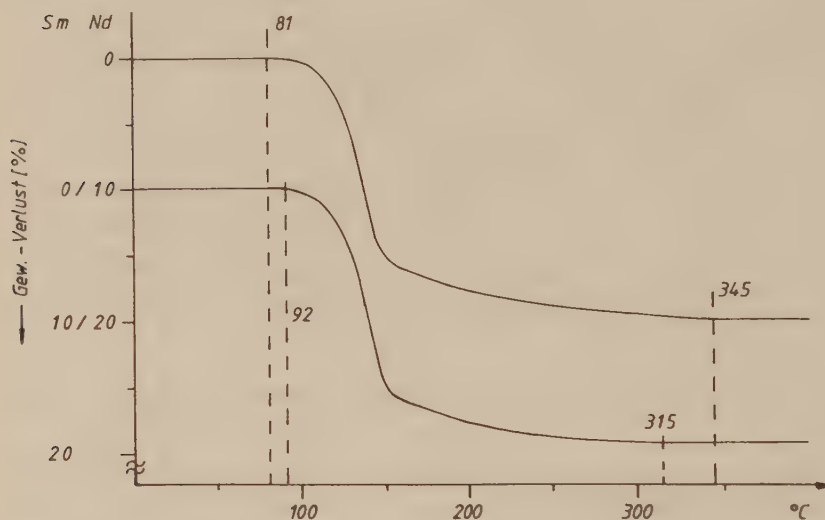


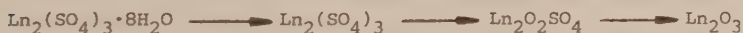
Abb. 13: Thermogravimetrie-Kurven der Sulfat-Octahydrate von Nd und Sm

Die Thermogravimetrie-Kurven zeigen einen einstufigen Verlauf, woraus sich eine kontinuierliche Dehydratation, ohne Bildung beständiger Zwischenstufen, ablesen läßt. Bei etwa 80 bzw. 90 °C sind die ersten Gewichtsverluste zu verzeichnen und bei 250 °C sind bereits etwa 90 % des Kristallwassers abgegeben. Bei 345 bzw. 315 °C nehmen die Kurven einen horizontalen Verlauf ein, was auf den Abschluß der Dehydratation hinweist. Tabelle 14 faßt die bei der Dehydratation registrierten Gewichtsverluste zusammen.

Tabelle 14: Gewichtsverluste bei der Dehydratation der Sulfate von Nd und Sm

	Gewichtsverluste	
	gef. %	ber. %
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	19,81	19,99
$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	19,47	19,66

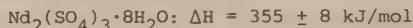
Die weitere Zersetzung der Sulfate konnte mit der TG-Apparatur nicht mehr verfolgt werden, da, wie bereits erwähnt, nur Temperaturen bis etwa 600 °C zu erreichen und bis zu dieser Temperatur keine weiteren Ereignisse zu verzeichnen waren. Die wasserfreien Sulfate sind jedoch weit über diese Temperatur hinaus stabil und werden dann über die Stufe der ebenfalls in einem größeren Temperaturbereich existenten Oxidsulfate schließlich zu den Lanthanoid-Oxiden abgebaut (48). Nach einstündigem Tempern in einem Rhodium-Ofen bei 850 °C konnten aus den wasserfreien Sulfaten die Oxidsulfate und nach Glühen bei 1400 °C die Oxide erhalten werden:



Die aufgezeichneten DTA-Diagramme der Sulfat-Octahydrate von Neodym und Samarium (Abb. 16, S. 42) zeigen im Temperaturbereich bis 300 °C nur ein endothermes Ereignis, was ebenfalls auf einen einstufigen Kristallwasserabbau hindeutet. Die kleinen exothermen Peaks bei ca. 340 bzw. 400 °C geben den Übergang der wasserfreien Sulfate vom amorphen in den kristallinen Zustand wieder (vgl. (48)). Dieser Sachverhalt konnte durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt werden (siehe Abschnitt 5.2, wasserfreie Sulfate).

Mit Hilfe der DTA-Apparatur erfolgte nun die Bestimmung der Dehydrationsenthalpien der Sulfate. Es wurde, zum besseren Vergleich, zusätzlich noch ein Praseodym-Sulfat-Octahydrat hergestellt und untersucht.

Durch Ausmessen der erhaltenen Peakflächen aus den DTA-Kurven ergaben sich für die Dehydratationsenthalpien folgende Werte:

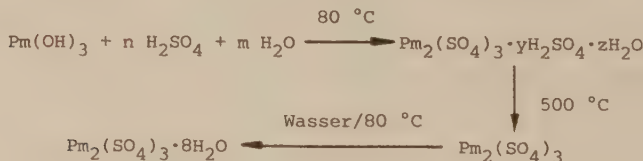


Die so bestimmten Enthalpien liegen alle etwas unterhalb den von Wendlandt und George (45) angegebenen Werten, die wiederum wesentlich von den Daten Bukovecs (47) abweichen. In Tabelle 17 (S. 43) und Abbildung 17 (S. 43) sind diese Werte den Literaturdaten und der für das Promethium-Sulfat-Octahydrat ermittelten Enthalpie gegenübergestellt.

5.1.2 Promethium-Sulfat-Octahydrat, $\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

5.1.2.1 Präparation

Zur Synthese des Promethium-Sulfat-Octahydrats wurden etwa 8 mg $\text{Pm}(\text{OH})_3$ in 2 ml 0,2 M Schwefelsäure gelöst. Nach Eindampfen der Lösung unter einer IR-Lampe blieb ein rosafarbener, wegen der anhaftenden überschüssigen Schwefelsäure noch feuchter Kristallkuchen zurück. Zur Entfernung der Schwefelsäure wurde der Rückstand mit Ethanol gewaschen, im Luftstrom getrocknet und anschließend 45 Minuten bei 500 °C an Luft erhitzt. Das so erhaltene wasserfreie Sulfat (siehe auch Abschnitt 5.2) wurde in 2 ml Eiswasser gelöst, die Lösung unter der IR-Lampe bis fast zur Trockene eingedampft und bei Raumtemperatur im Luftstrom völlig eingedunstet. Das Produkt fiel als rosafarbener Kristallkuchen an.



Der direkte Weg über Promethium-Oxid und Schwefelsäure führte wie bei den Vorversuchen mit den Nachbar-Elementen nicht zum Octahydrat.

5.1.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Das nach der Auswertung der Röntgenaufnahme (siehe Tabelle 15) des Promethium-Sulfat-Octahydrats erstellte Strichdiagramm ist zusammen mit den Vergleichsdaten in Abbildung 15 wiedergegeben. Aus den Strichdiagrammen der hergestellten Sulfate des Neodyms und Samariums, den Diagrammen aus der Literatur und dem theoretischen Strichdiagramm des Praseodym-Sulfats ist deutlich das Vorliegen von Isotypie zu erkennen. Das Promethium-Sulfat-Octahydrat konnte ebenso wie die Vergleichsverbindungen monoklin indiziert werden und ihm ist somit, bei 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle, die Raumgruppe Cc zuzuschreiben (43).

In Tabelle 16 sind die Gitterdaten der hergestellten Sulfat-Octahydrate im Vergleich mit den Literaturwerten zusammengestellt. Abbildung 14 zeigt die röntgenographisch bestimmten Zellvolumina und Dichten dieser Verbindungen.

Tabelle 15: Auswertung der Röntgenaufnahme des Promethium-Sulfat-Octahydrats

Theta	I/I_0	d	$d_{\text{ber.}}$	h	k	l
6,68	20	6,627	6,644	2	0	0
7,43	100	5,961	5,976	-2	0	2
8,18	10	5,418	5,261	-1	1	2
9,25	20	4,796	4,807	1	1	2
10,02	20	4,431	4,501	0	0	4
10,83	10	4,103	4,163	-2	0	4
			4,056	1	1	3
11,78	5	3,776	3,791	-1	1	4
12,08	100	3,684	3,711	3	1	0
13,10	70	3,401	3,405	2	0	4
			3,393	0	2	0
13,93	20	3,202	3,175	0	2	2

Fortsetzung Tabelle 15

Theta	I/I ₀	d	d _{ber.}	h	k	l
15,03	100	2,973	2,985	-2	0	6
			2,969	1	1	5
16,55	10	2,706	2,710	0	2	4
17,03	10	2,632	2,640	3	1	4
17,90	50	2,508	2,510	-4	0	6
18,85	30	2,386	2,375	4	2	0
20,10	50	2,243	2,241	-2	2	6
20,70	10	2,181	2,183	-1	3	2
			2,181	-6	0	4
21,30	10	2,122	2,115	-1	3	3
22,58	60	2,008	2,007	5	1	4
			2,006	2	0	8
23,65	10	1,922	1,910	-3	3	4
24,43	20	1,864	1,876	0	2	8
24,80	20	1,838	1,840	-2	0	10
			1,836	-3	3	5
25,70	50	1,778	1,776	3	3	4
26,50	20	1,728	1,727	2	2	8
28,50	40	1,616	1,613	-1	3	8
29,10	40	1,585	1,588	0	4	4
30,53	50	1,518	1,517	3	1	10

Symmetrie: monoklin
Raumgruppe: Cc (Nr. 9)

a = 13,61 ± 0,04 Å V = 1663,1 Å³
b = 6,79 ± 0,02 Å D_x = 2,90 g/cm³
c = 18,43 ± 0,05 Å Z = 4
β = 102,34°

Tabelle 16: Vergleich der Gitterdaten der Lanthaniden-Sulfat-Octahydrate, $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Pr, Nd, Pm, Sm)

Ln	a	b	c	β	V	D_x	Lit.
	Å	Å	Å		Å ³	g/cm ³	
Pr	13,675	6,832	18,426	102,80°	1678,7	2,82	(43)
Nd	13,656	6,80	18,426	102,63°	1670,0	2,86	(41)
Nd	13,66	6,80	18,42	102,54°	1670,0	2,87	--
Pm	13,62	6,79	18,39	102,48°	1660,0	2,90	(41)*
Pm	13,61	6,79	18,43	102,34°	1663,1	2,90	--
Sm	13,590	6,77	18,351	102,33°	1649,0	2,94	(41)
Sm	13,57	6,76	18,37	102,52°	1645,1	2,96	--

* interpolierte Gitterdaten

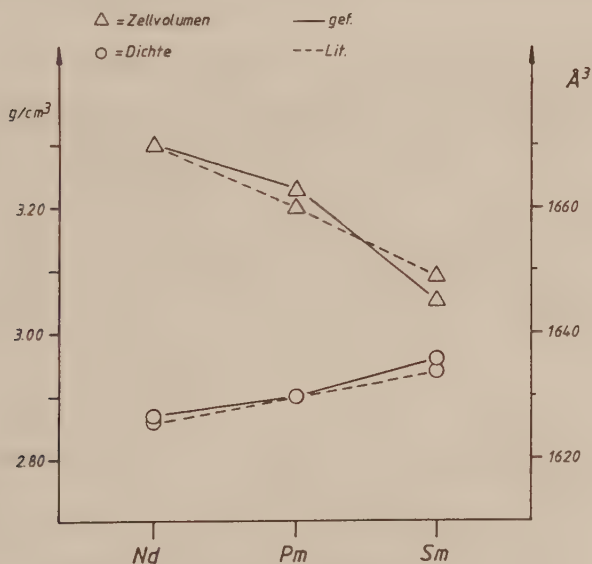


Abb. 14: Vergleich der röntgenographischen Dichten und Zellvolumina der Sulfat-Octahydrate von Nd, Pm und Sm mit Literaturangaben (41)

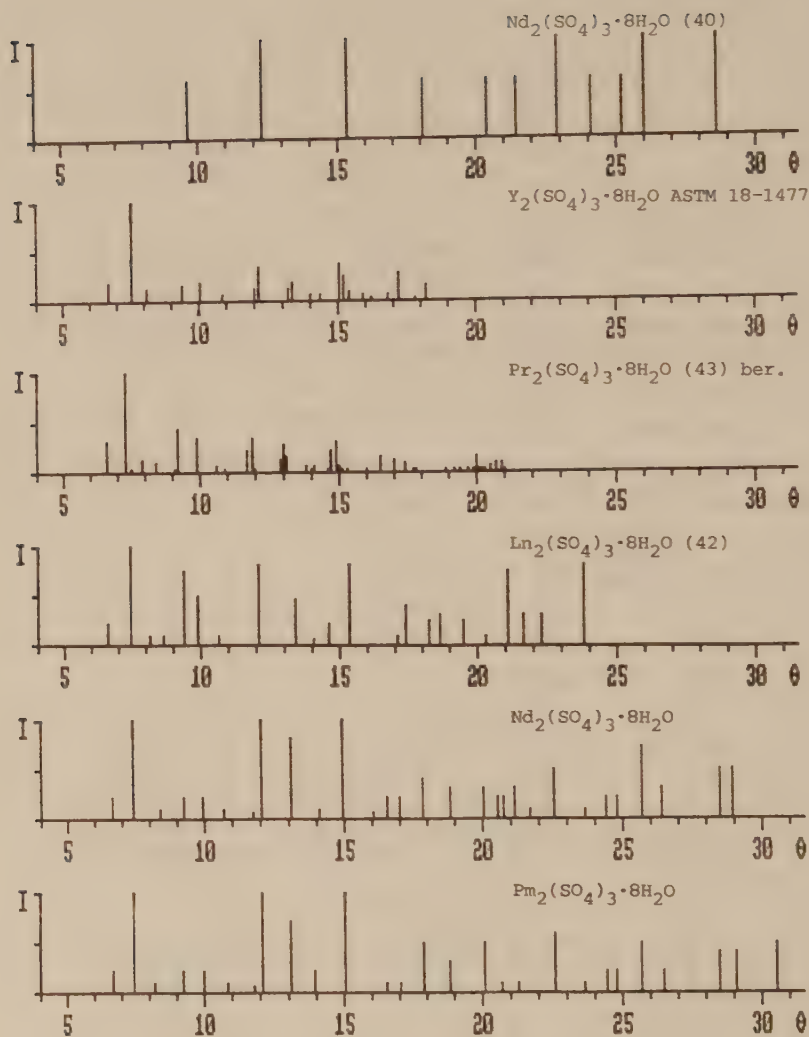
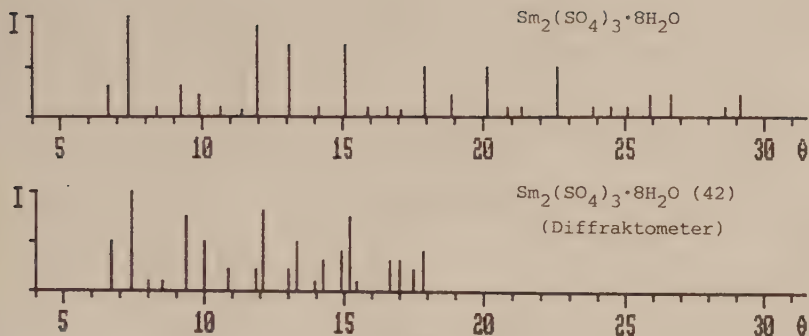


Abb. 15: Vergleich der Strichdiagramme der Sulfat-Octahydrate



Fortsetzung von Abb. 15

5.1.2.3 Thermisches Verhalten und Bestimmung der Dehydratationsenthalpie des $\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Zur Bestimmung der Dehydratationsenthalpie wurde das Promethium-Sulfat-Octahydrat (Einwaage ca. 17 mg) wie die Vergleichssubstanzen in der DTA-Apparatur aufgeheizt. Das erhaltene Diagramm ist zusammen mit den Diagrammen der entsprechenden Neodym- und Samarium-Verbindung in Abbildung 16 zu sehen. Der einzelne endotherme Peak im dargestellten Temperaturbereich entspricht dem einstufigen Abbau des Kristallwassers, der somit im Bereich zwischen etwa 100 und 250 °C stattfindet. Das energetisch sehr kleine Ereignis bei ca. 330 °C gibt, in Analogie zu den Sulfaten der Nachbarelemente, den Übergang der wasserfreien Sulfate vom amorphen in den kristallinen Zustand wieder. Bei höheren Temperaturen fanden keine weiteren energetischen Ereignisse statt. Der bei der Dehydratisierung registrierte Gewichtsverlust von 20,47 % bestätigt das Vorliegen des Octahydrats (ber. Gewichtsverlust: 19,84 %).

Nach Ausmessen der Fläche des endothermen Peaks konnte nun mit Hilfe der Eichgeraden aus Abschnitt 2.3 die Dehydratationsenthalpie des Promethium-Sulfat-Octahydrats berechnet werden zu:

$$\Delta H = 339 \pm 8 \text{ kJ/mol}$$

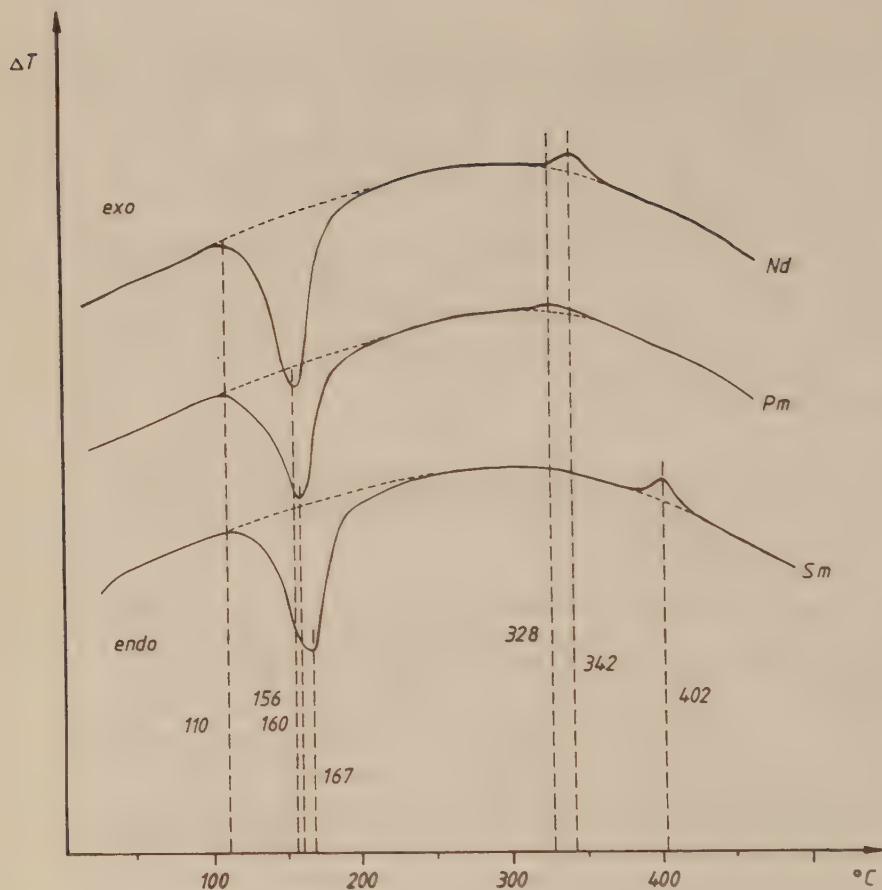


Abb. 16: Vergleich der DTA-Diagramme der Sulfat-Octahydrate von Neodym, Promethium und Samarium

Tabelle 17 und Abbildung 17 fassen die experimentell bestimmten thermodynamischen Daten der Sulfat-Octahydrate und die in der Literatur angegebenen Daten zusammen. Zu bemerken ist, daß die Dehydratationsenthalpie vom Praseodym-Sulfat zum Promethium-Sulfat abnimmt und beim Samarium-Sulfat wieder ansteigt. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte liegen in der Nähe der von Wendlandt und George bestimmten Daten (45),

die mit einer großen Standardabweichung behaftet sind, während die von Bukovec et al. angegebenen Enthalpien (47) sehr viel höher liegen.

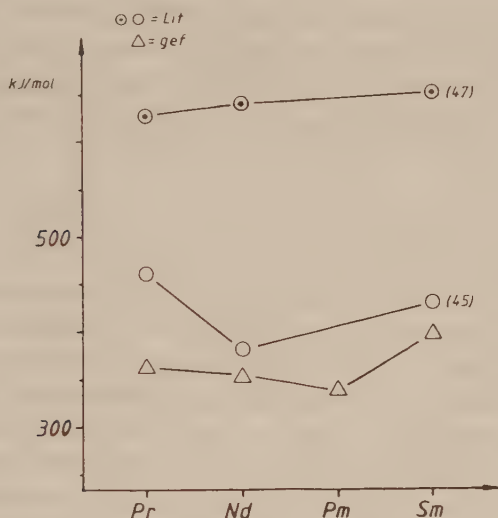


Abb. 17 und Tabelle 17:

Vergleich der experimentell bestimmten Dehydratationsenthalpien der Lanthanoid-Sulfat-Octahydrate mit Literaturdaten (45, 47)

	ΔH		
	kJ/mol		
	--	(45)	(47)
Pr-Sulfat	362 ± 8	461 ± 38	629 ± 34
Nd-Sulfat	355 ± 8	381 ± 38	641 ± 34
Pm-Sulfat	339 ± 8	----	----
Sm-Sulfat	399 ± 8	431 ± 42	654 ± 34

5.2 Wasserfreies Promethium-Sulfat, $\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_3$

Die Charakterisierung eines ebenfalls noch unbekannten wasserfreien Promethiumsulfats bereitete erhebliche Schwierigkeiten, da das einzige in der Literatur angeführte Röntgendiagramm eines wasserfreien Lanthanoid-Sulfats (49) nicht bestätigt werden konnte. Eine genauere Untersuchung an den nicht radioaktiven Nachbar-elementen war deshalb vonnöten.

5.2.1 Darstellung und Charakterisierung von Vergleichsverbindungen

Nach Lösen der Oxide von Neodym und Samarium in 1 M Schwefelsäure und anschließendem Eindampfen der Lösungen unter einer IR-Lampe wurden die noch feuchten Rückstände bei 500 °C in einem Quarzofen zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure und des Wassers erhitzt. Die angefallenen pulverförmigen Produkte konnten nach ihrem Abbau zu den Oxidsulfaten und Oxiden, aufgrund des registrierten Gewichtsverlustes, eindeutig als die wasserfreien Sulfate der beiden Lanthanoide identifiziert werden. Ferner bestätigten die bei der Dehydratisierung der Sulfat-Octahydrate gefundenen Gewichtsabnahmen das Vorliegen der gesuchten Vergleichsverbindungen. Zusätzlich wurde bei der Neodym-Verbindung noch der Metallgehalt durch Titration mit EDTA und der Sulfatgehalt (nach Adsorption der Metallionen an einem Kationenaustauscher) durch Titration der eluierten Schwefelsäure mit 0,1 N Natronlauge bestimmt. Auf die Titration der Samariumverbindung wurde verzichtet, da die angefertigten Pulveraufnahmen dieselben Linienmuster zeigten wie die des Neodym-Sulfats. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefaßt. Der Reaktionsweg sowie der Abbau der wasserfreien Sulfate ist aus nachfolgendem Schema ersichtlich:

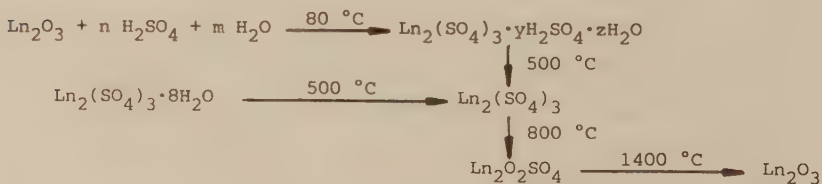


Tabelle 18: Ergebnisse der Analysen der wasserfreien Sulfate des Neodyms und des Samariums

	Nd-Sulfat		Sm-Sulfat	
	gef. %	ber. %	gef. %	ber. %
Gewichtsverlust:				
beim Verglühen zum Oxidsulfat	27,86	27,79	26,76	27,18
beim Verglühen zum Oxid	41,82	41,65	40,42	40,79
beim Entwässern der Octahydrate	19,84	19,99	19,94	19,66
beim Entwässern der Octahydrate in der TG	19,81	19,99	19,47	19,66
Titration:				
Metall-Gehalt	50,06	50,03	---	---
Sulfat-Gehalt	49,85	49,97	---	---

Die von den wasserfreien Sulfaten des Neodyms und Samariums angefertigten Röntgenaufnahmen zeigten das gleiche Linienmuster, jedoch war eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Margulis et al. nicht festzustellen (49). Eine Analogindizierung der bei Margulis aufgeführten Reflexe mit Gitterdaten aus Einkristalluntersuchungen (50) brachte kein zufriedenstellendes Ergebnis. Diese Tatsache ließ vermuten, daß es sich bei der von Margulis beschriebenen Verbindung nicht um das wasserfreie Neodym-Sulfat handelte oder daß eine andere Modifikation vorlag. Zusätzlich wurde untersucht, ob sich die Röntgenreflexe nach erfolgter Entwässerung der Sulfat-Octahydrate bei längerem Erhitzen ändern. Doch selbst nach 25-stündigem Tempern bei 550 °C waren bei den in dieser Arbeit hergestellten wasserfreien Sulfaten keine Veränderungen im Röntgendiagramm zu beobachten.

Bei der röntgenographischen Charakterisierung der selbst hergestellten wasserfreien Sulfate gelang es, die gefundenen Reflexe, unter Zuhilfenahme der bei Sirotinkin (50) angegebenen Gitterkonstanten, monoklin zu indizieren. Sirotinkin stellte nach Einkristalluntersuchungen die Raumgruppe B2/b (Nr. 15), mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, fest. Die errechneten Gitterparameter der wasserfreien Sulfate des Neodyms und des Samariums sind in Tabelle 19 und Tabelle 21 (S. 50, im Vergleich mit den Literaturdaten und den Parametern der Pm-Verbindung) aufgeführt. Die Strichdiagramme sind in Abbildung 18 (S. 49) zu sehen.

Tabelle 19: Gitterdaten der wasserfreien Sulfate von Nd und Sm

	Nd ₂ (SO ₄) ₃	Sm ₂ (SO ₄) ₃
Symmetrie	monoklin	
Raumgruppe	B2/b (Nr. 15)	
a Å	21,70 ± 0,05	21,54 ± 0,08
b Å	6,86 ± 0,02	6,80 ± 0,03
c Å	6,68 ± 0,02	6,71 ± 0,03
β	109,54°	111,30°
V Å ³	936,8	915,5
D _x g/cm ³	4,07	4,27
Z	2	

Wie bereits in Abschnitt 5.1.1.3 erwähnt, gehen die wasserfreien Sulfate zwischen 300 und 400 °C vom amorphen in den kristallinen Zustand über (siehe auch DTA, Abb. 16, S. 42). Die bei der Entwässerung der Sulfat-Octahydrate bei 300 °C erhaltenen wasserfreien Sulfate zeigten bei der röntgenographischen Untersuchung keinerlei Beugungsreflexe, während die analog bei 500 °C hergestellten Verbindungen gut kristallisiert waren (vgl. auch (47) und (48)).

5.2.2 Wasserfreies Promethium-Sulfat, $\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_3$

5.2.2.1 Darstellung

Aus 3 ml Stammlösung (Pm-Gehalt ca. 2 mg/ml) wurde mit gasförmigem Ammoniak das Promethium-Hydroxid gefällt und mit Wasser gewaschen, der Niederschlag nach dem Aufschlännen in 1 ml Wasser durch Zugabe einiger Tropfen 2 N Schwefelsäure gelöst und die Lösung unter der IR-Lampe eingeeengt. Es blieb ein, wegen überschüssiger Schwefelsäure noch feuchter, hellrosa Kristallkuchen zurück, der, nach dem Waschen mit Ethanol und Trocknen an Luft, in ein Quarzschiffchen überführt und eine Stunde in einem Quarzofen bei 550 °C erhitzt wurde. Von dem dunkelrosa gefärbten, fein-pulvrigen Produkt wurde eine Röntgenaufnahme angefertigt.

5.2.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Ein Vergleich des erstellten Strichdiagramms mit den entsprechenden Werten der analogen Verbindungen der Nachbarelemente zeigt das Vorliegen von Isotypie an (siehe Abb. 18). Ab $\Theta = 26^\circ$ traten keine auswertbaren Reflexe mehr auf. Die Promethium-Verbindung konnte nun ebenfalls monoklin indiziert werden. Tabelle 20 gibt die Auswertung der Röntgenaufnahme wieder. Eine Übereinstimmung mit den röntgenographischen Ergebnissen in (49) konnte auch hier nicht festgestellt werden. Tabelle 21 vergleicht die in dieser Arbeit bestimmten Gitterkonstanten der wasserfreien Lanthaniden-Sulfate mit den in der Literatur angegebenen Daten. Abbildung 19 zeigt den Verlauf der röntgenographisch bestimmten Dichten und Zellvolumina, wobei deutlich die Abweichung der gefundenen Samarium-Werte von den Literaturangaben zu erkennen ist.

Zu bemerken ist noch, daß sich bei der Entwässerung der Sulfat-Octahydrate der leichteren Lanthanoide (bis Gadolinium) die Kristallstruktur nicht ändert. Erst ab Terbium sind die wasserfreien Sulfate orthorhombisch (51).

Tabelle 20: Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_3$

Theta	I/I ₀	d	d _{ber.}	h	k	l
7,10	50	6,237	6,304	0	0	1
8,75	50	5,068	5,110	4	0	0
10,25	100	4,332	4,301	1	1	1
11,25	40	3,951	3,960	-4	1	1
13,00	80	3,427	3,442	4	0	1
			3,430	0	2	0
13,75	20	3,243	3,252	2	2	0
15,10	80	2,959	2,968	-1	1	2
			2,964	1	0	2
15,75	30	2,840	2,848	-6	0	2
			2,840	4	2	0
16,30	80	2,747	2,761	5	1	1
			2,748	2	0	2
17,60	40	2,549	2,551	3	0	2
18,65	80	2,410	2,425	-2	2	2
21,30	80	2,113	2,113	1	3	1
22,25	20	2,036	2,035	8	1	1
23,30	20	1,949	1,946	7	2	1
24,30	100	1,873	1,870	-3	2	3
25,20	40	1,811	1,811	1	3	2

Symetrie: monoklin

Raumgruppe: B2/b (Nr. 15)

$$a = 21,71 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

$$V = 938,9 \text{ \AA}^3$$

$$b = 6,86 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$D_x = 4,12 \text{ g/cm}^3$$

$$c = 6,67 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$Z = 2$$

$$\beta = 109,71^\circ$$

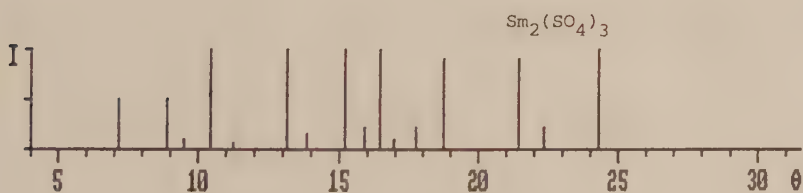
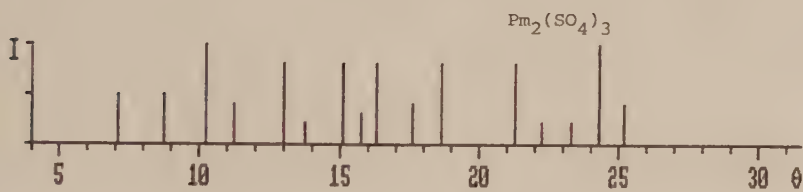
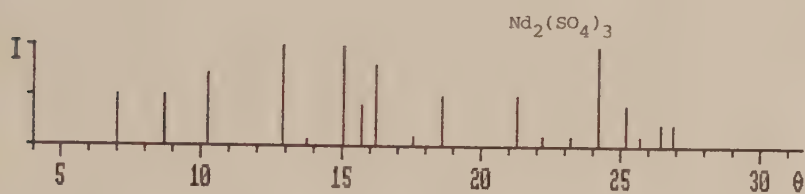
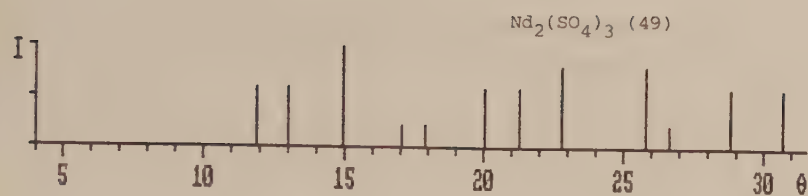


Abb. 18: Vergleich der Strichdiagramme der wasserfreien Sulfate

Tabelle 21: Vergleich der Gitterdaten der wasserfreien Lanthanoid-Sulfate, $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}$)

Ln	a Å	b Å	c Å	β	V Å ³	D _x g/cm ³	Lit.
Pr	21,71	6,941	6,722	109,03°	957,5	3,95	(50)
Nd	21,72	6,904	6,673	109,73°	941,9	4,07	(50)
Nd	21,70	6,86	6,68	109,54°	936,8	4,07	--
Pm	21,71	6,86	6,70	109,71°	938,9	4,12	--
Sm	21,54	6,80	6,71	111,30°	915,5	4,27	--
Sm	21,61	6,903	6,679	109,88°	939,9	4,16	(50)

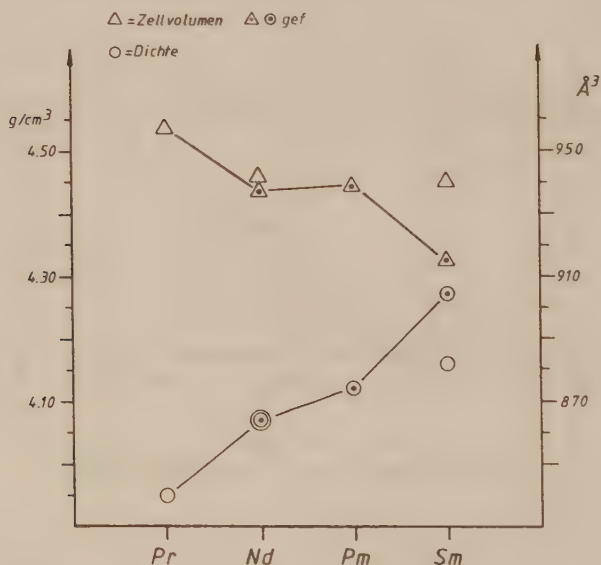


Abb. 19: Vergleich der röntgenographisch bestimmten Dichten und Zellvolumina der wasserfreien Sulfate von Pr, Nd, Pm und Sm (Lit.: (50))

5.3 Promethium-Oxidsulfat, $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

5.3.1 Darstellung und Charakterisierung von Vergleichsverbindungen

Die Darstellung von Lanthanoid-Oxidsulfaten kann auf mehreren Reaktionswegen erfolgen. Einfache Darstellungsmethoden stellen die thermische Zersetzung der wasserfreien Sulfate bei 800-1000 °C (48, 52) und die Umsetzung der Oxide mit Schwefeldioxid, ebenfalls bei 800-1000 °C (53), dar. Eine weitere, etwas ungewöhnliche Präparationsmethode beruht auf der Kalzinierung eines mit Selten-Erd-Metall-Ionen beladenen Ionenaustauschers mit $(-\text{SO}_3\text{H})$ -Gruppen bei 900 °C an Luft (26).

Bei den Vorversuchen mit den nicht radioaktiven Nachbarelementen Neodym und Samarium wurden die beiden ersten Reaktionswege eingeschlagen, die jeweils die gleichen Reaktionsprodukte lieferten. Die angefertigten Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten identische Linienmuster (vgl. Strichdiagramme Abb. 20, S. 55); nach dem Vergleich mit Literaturergebnissen konnten die Verbindungen orthorhombisch indiziert werden. Die ermittelten Gewichtsverluste beim Abbau der wasserfreien Sulfate bestätigten ebenso das Vorliegen der Oxidsulfate (vgl. Tabelle 18, S. 45).

Tabelle 22: Gitterkonstanten der Oxidsulfate von Neodym und Samarium

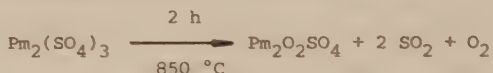
	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$
Symmetrie	orthorhombisch	
Raumgruppe	I222 (Nr. 23)	
a Å	$4,21 \pm 0,02$	$4,20 \pm 0,01$
b Å	$4,11 \pm 0,02$	$4,07 \pm 0,01$
c Å	$13,35 \pm 0,06$	$13,23 \pm 0,03$
v Å ³	231,4	226,2
D _x g/cm ³	5,98	6,29
Z	2	

Tabelle 22 gibt die in dieser Arbeit bestimmten Gitterkonstanten der Oxidsulfate von Neodym und Samarium wieder. In Tabelle 24 (S. 54) und Abbildung 21 (S. 56) sind die Konstanten zusammen mit den Promethium- und Literaturdaten dargestellt.

5.3.2 Promethium-Oxidsulfat, $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

5.3.2.1 Präparation

Zur Darstellung des Promethium-Oxidsulfats wurde der einfachste Reaktionsweg, die Zersetzung des wasserfreien Sulfats (vgl. Abschnitt 5.2.2.1, S. 47), gewählt. Hierzu wurde eine geringe Menge des Sulfats (ca. 0,5 mg) zwei Stunden bei 850 °C in einem Quarzofen geglüht. Das erhaltene Zersetzungsprodukt war violettrosa.



Das Promethium-Oxidsulfat wurde sofort röntgenographisch untersucht.

5.3.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Auswertung der Röntgenaufnahme des Promethium-Oxidsulfats faßt Tabelle 23 zusammen. Der Vergleich mit den Röntgendaten der präparierten Vergleichssubstanzen und den Literaturdaten zeigt das Vorliegen von Isotypie an (Strichdiagramme Abb. 20). Das Oxidsulfat des Promethiums kristallisiert demnach orthorhombisch, Raumgruppe $I222$ (Nr. 23). Unter der Annahme, daß die für das Lanthan-Oxidsulfat in (54) angegebenen Atompositionen auch für die übrigen Lanthanoid-Oxidsulfate gültig sind, wurde für die Promethium-Verbindung mit LAZY PULVERIX eine Intensitätsrechnung durchgeführt. Die graphische Gegenüberstellung der berechneten und der beobachteten Intensitäten für das $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (Abbildung 20) zeigt gewisse Abweichungen, die Linienlagen stimmen jedoch gut überein. Der Reflex bei $\Theta = 14,95^\circ$ im beobachteten Röntgendiagramm kann aufgrund der visuellen Auswertung nicht als Doppellinie erkannt

Tabelle 23: Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

Theta	I/I ₀	d	d _{ber.}	h	k	l
14,95	100	2,988	2,992	0	1	3
15,40	70	2,903	2,923	1	1	0
20,55	50	2,196	2,211	0	0	6
			2,193	1	1	4
21,50	20	2,103	2,104	2	0	0
22,25	50	2,036	2,032	0	2	0
22,95	20	1,977	2,005	2	0	2
23,50	30	1,933	1,943	0	2	2
23,95	20	1,899	* * *	* * *		
25,95	80	1,762	1,763	1	1	6
26,60	70	1,722	1,721	2	1	3
27,00	70	1,698	1,691	1	2	3

Symmetrie: orthorhombisch

Raumgruppe: I222 (Nr. 23)

$$a = 4,21 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 4,06 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$c = 13,27 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$V = 226,8 \text{ \AA}^3$$

$$D_x = 6,18 \text{ g/cm}^3$$

$$Z = 2$$

werden, da der Abstand zu gering ist. Bei Margulis et al. (49) und Grizik et al. (53) ist für die Neodym-Verbindung bei diesem Winkel ebenfalls nur eine Linie angegeben. Zaitseva et al. finden hingegen zwei sehr eng zusammenliegende Linien (55). Für die übrigen Lanthanoid-Oxidsulfate sowie für die entsprechenden Verbindungen der Actinoide werden in der Literatur einheitlich Doppellinien angegeben (27, 52, 53, 55, 56).

Nach Fahey (54) ist in der Struktur der Lanthanoid-Oxidsulfate jedes Selten-Erd-Atom von sechs Sauerstoffatomen (vier O(1) und zwei O(2)) umgeben, wovon jeweils zwei den Sulfatgruppen angehören. Unter Verwendung der Atompositionen der Lanthan-Verbindung lassen sich für das $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ folgende interatomare Abstände in Å berechnen:

$$\begin{array}{lll} \text{Pm-O}(1) = 2,33 & \text{Pm-O}(2) = 2,30 & \text{S-O}(2) = 1,37 \\ \text{O}(1)\text{-O}(1) = 2,93 & \text{O}(1)\text{-O}(2) = 2,90 & \text{O}(2)\text{-O}(2) = 2,74 \end{array}$$

Die sechs Sauerstoffatome bilden somit ein verzerrtes trigonales Antiprisma.

In Tabelle 24 und Abbildung 21 sind nochmals die in dieser Arbeit bestimmten Gitterkonstanten der Oxidsulfate zusammen mit den Literaturdaten dargestellt. Die für das $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ bestimmten Parameter reihen sich sehr gut zwischen Neodym und Samarium ein.

Tabelle 24: Vergleich der Gitterkonstanten der Lanthanoid-Oxidsulfate $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (Ln = Nd, Pm, Sm)

Ln	a Å	b Å	c Å	V Å ³	D _x g/cm ³	Lit.
Nd	4,221	4,120	13,33	231,8	5,97	(52)
Nd	4,225	4,121	13,36	232,6	5,95	(27)
Nd	4,242	4,066	13,22	228,1	6,06	(53)
Nd	4,21	4,11	13,35	231,4	5,98	--
Pm	4,21	4,06	13,27	226,8	6,18	--
Sm	4,20	4,07	13,23	226,2	6,29	--
Sm	4,200	4,082	13,15	225,4	6,32	(52)
Sm	4,200	4,088	13,14	225,6	6,31	(27)
Sm	4,218	4,047	13,03	222,4	6,40	(53)

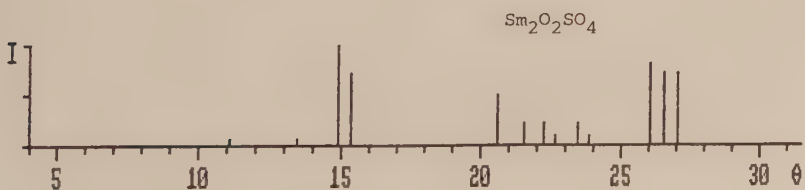
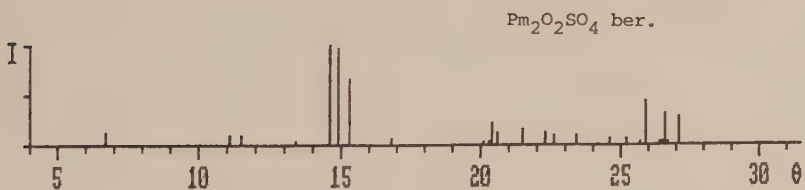
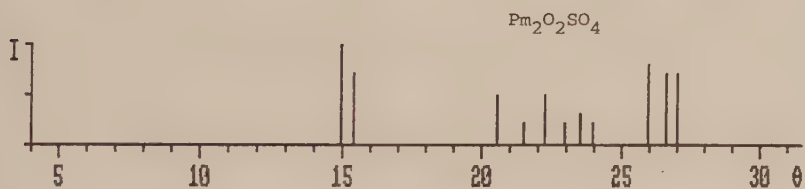
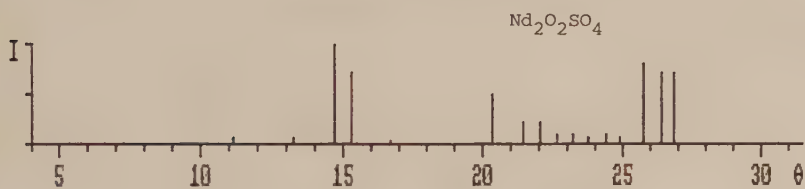
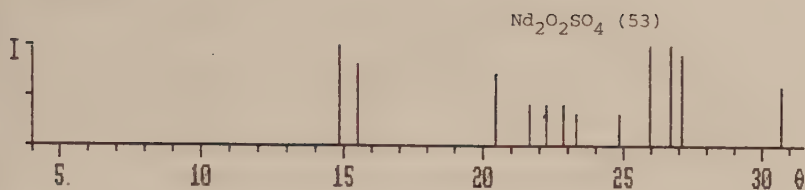


Abb. 20: Strichdiagramme der Oxidsulfate von Nd, Pm und Sm

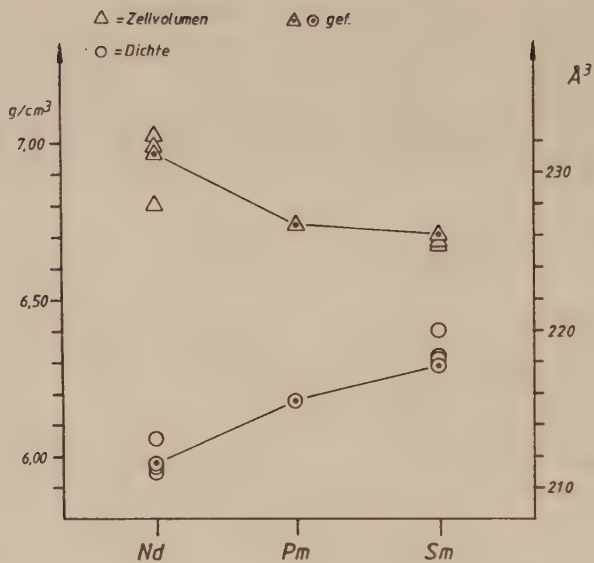


Abb. 21: Vergleich der röntgenographischen Dichten und Zellvolumina der Lanthanoid-Oxidsulfate (Lit.: 27, 52, 53)

5.4 Promethium-Selanat-Octahydrat, $\text{Pm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Über die Octahydrate der Selten-Erd-Selenate findet man in der Literatur nur sehr wenige Angaben, sie sollten jedoch isomorph mit den Sulfaten sein. Ausführlich beschrieben sind die Selenat-Octahydrate des Yttriums (57) und der Lanthanoide von Terbium bis Lutetium (58). Um Aussagen über die Kristallstruktur und den Kristallwasserabbau der Promethium-Verbindung machen zu können, wurden wiederum zunächst Vorversuche mit den Nachbarelementen durchgeführt.

5.4.1 Darstellung und Charakterisierung von Vergleichsverbindungen

5.4.1.1 Präparation von $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$)

Die Selenat-Octahydrate des Neodyms und des Samariums wurden durch Umsetzung der Hydroxide mit Selensäure erhalten. Die gewaschenen Hydroxide wurden mit soviel 5%iger Selensäure-Lösung versetzt, daß diese sich nicht quantitativ lösten. Nach dem Abzentrifugieren der restlichen Hydroxid-Niederschläge war somit eine stöchiometrische Umsetzung gewährleistet. Die wäßrigen Lösungen wurden nun unter einer IR-Lampe auf etwa 1/3 des Anfangsvolumens eingengt. Das Überleiten von Sauerstoff beschleunigte dies und sollte zusätzlich eine eventuelle Reduktion der Selenate verhindern. Die Lösungen wurden schließlich nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur weiterhin im Sauerstoffstrom eingedunstet, bis die Selenate als Kristallkuchen vorlagen.

Die Selenat-Octahydrate fielen ebenfalls an, wenn man die Lösungen in einem evakuierten Exsikkator über CaCl_2 eingengt hatte. Wurden die Hydroxide des Neodyms und Samariums mit einem Überschuß an Selensäure gelöst, so mußten die Kristalle nach Einengen der Lösungen mit wenig Wasser und Ethanol gewaschen und zusätzlich aus Wasser umkristallisiert werden. Weiterhin sei erwähnt, daß die Selenate auf längere Sicht lichtempfindlich sind, wobei das sechswertige Selen zu elementarem Selen reduziert wird. Aus diesem Grunde wurden die dargestellten Präparate im Dunklen aufbewahrt.

Zur Bestimmung des Metallgehaltes wurden die Selenate bei 1250 °C in einem Rhodium-Ofen zu den Oxiden abgebaut; der Selengehalt wurde titrimetrisch als Selsäure, nach Adsorption der Metallionen an einem Kationenaustauscher, ermittelt. Der Kristallwassergehalt ergab sich aus TG-Untersuchungen und der Zersetzung der Selenate in einem Moisture Analyser. Die Ergebnisse der Analysen (siehe Tabelle 25) bestätigten das Vorliegen der Selenat-Octahydrate.

Tabelle 25: Analysen der Selenat-Octahydrate von Neodym und Samarium

	Nd-Selenat		Sm-Selenat	
	gef. %	ber. %	gef. %	ber. %
Metall-Gehalt	33,34	33,48	34,33	34,41
Selenat-Gehalt	49,86	49,78	48,86	49,08
Wassergehalt:				
Moisture Analyser	16,72	16,73	16,23	16,49
TG	16,73	16,73	16,50	16,49

5.4.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Der Vergleich der von den Selenat-Octahydraten erstellten Strichdiagramme mit den Literaturdaten des $Y_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (57) und den Selenaten der schwereren Lanthanoide (58) zeigt, daß die Verbindungen isomorph sind. Ebenso ist die Isomorphie der Selenat-Octahydrate mit den Sulfat-Octahydraten zu erkennen (vgl. Strichdiagramme in Abb. 23, S. 65). Die Selenate konnten nun monoklin indiziert werden; in Analogie zu den Sulfaten wird die Raumgruppe Cc (Nr. 9) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle vermutet.

Die in dieser Arbeit bestimmten Gitterparameter der Selenat-Octahydrate sind in Tabelle 26 wiedergegeben. Die für das $Nd_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$ angeführten Gitterdaten stammen aus eigenen Berechnungen; in der Literatur konnten keine Vergleichswerte gefunden werden. Die Parameter der Sama-

rium-Verbindung sind fast identisch mit den Literaturangaben, wobei die hier bestimmten Daten mit einem etwas größeren Fehler behaftet sind. Die Gitterdaten sind in Tabelle 28 (S. 64) mit den Daten der Promethium-Verbindung und den Literaturwerten zusammengefaßt. Abbildung 24 (S. 66) zeigt den Gang der röntgenographisch bestimmten Dichten und Zellvolumina.

Tabelle 26: Gitterparameter der Selenat-Octahydrate von Nd und Sm

	Nd-Selenat	Sm-Selenat
Symmetrie	monoklin	
Raumgruppe	Cc (Nr. 9)	
a Å	$13,84 \pm 0,04$	$13,77 \pm 0,11$
b Å	$6,97 \pm 0,02$	$6,94 \pm 0,05$
c Å	$18,83 \pm 0,05$	$18,66 \pm 0,14$
β	$102,49^\circ$	$102,44^\circ$
V Å ³	1773,4	1741,4
D _x g/cm ³	3,23	3,33
Z	4	

5.4.1.3 Thermisches Verhalten und Bestimmung der Dehydratisierungsenergien

Die thermische Zersetzung der Selenat-Octahydrate wurde mit der TG- und der DTA-Apparatur untersucht (Einwaagen jeweils ca. 5 mg bzw. 20 mg). Die Diagramme sind in den Abbildungen 22 (TG) und 25 (S. 67; DTA zusammen mit dem Pm-Selenat) zu sehen.

Die Thermogravimetrie-Kurven der Selenat-Octahydrate zeigen, ebenso wie die der entsprechenden Sulfate, im Bereich der Entwässerung einen einstufigen Verlauf. Es erfolgt also eine kontinuierliche Dehydratisierung ohne Bildung beständiger, niedrigerer Hydratstufen. Der Kristallwasserabbau beginnt bei ca. 50 °C und ist bei etwa 350 °C beendet, jedoch

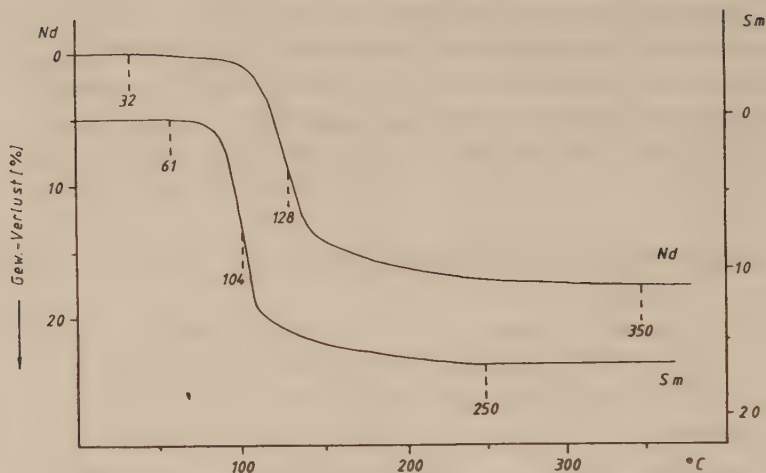


Abb. 22: Thermogravimetrie-Kurven der Selenat-Octahydrate von Neodym und Samarium im Bereich der Entwässerung

sind bei 200 °C bereits etwa 90 % des Wassers abgegeben. Die Kurven verlaufen bis etwa 400 °C horizontal. Danach war wieder eine Gewichtsabnahme zu registrieren, die bis 600 °C noch nicht abgeschlossen war. Da, wie schon erwähnt, mit der zur Verfügung stehenden TG-Apparatur keine höheren Temperaturen zu erreichen waren, kann keine Aussage über den weiteren Verlauf der Zersetzung gemacht werden. Die Abbaustufe, die bei 400 °C beginnt, ist deshalb in Abbildung 22 nicht mehr verzeichnet. Der mit der TG-Apparatur ermittelte Gewichtsverlust bei der Entwässerung entspricht exakt der Abgabe von 8 Kristallwassern (siehe Tabelle 25). Die wasserfreien Selenate sind also innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs stabil, aber, wie später noch erläutert wird, röntgenamorph.

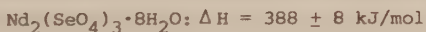
Aus den DTA-Diagrammen der Selenat-Octahydrate von Neodym und Samarium (Abbildung 25, S. 67) kann im Bereich der Dehydratisierung nicht unbedingt sofort auf einen einstufigen Kristallwasserabbau geschlossen werden. Bei der Neodym-Verbindung wird noch ein zweiter, wenn auch kleiner, endothermer Peak und bei der Samarium-Verbindung eine Schulter registriert. Die TG-Untersuchungen lassen jedoch den Schluß zu, daß

es sich dabei um energetische Ereignisse handelt, die nicht mit der Bildung niedrigerer Hydratstufen gleichzusetzen sind.

Die erhaltenen DTA-Diagramme zeigen bei ca. 630 und 780 °C weitere kleine, endotherme Peaks, die der Reduktion der wasserfreien Selenate zu den Seleniten und dem weiteren Abbau zu den Dioxiseleniten gleichzusetzen sind (bei Verbindungstypen sind sehr instabil) (58). Diese Ereignisse wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht mehr in Abbildung 25 dargestellt.

Die quantitative Zersetzung der Selenate zu den Oxiden findet erst bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C statt. Dies ist aus den Rückwaagen der Produkte, die in der DTA-Apparatur bis 1000 °C erhitzt wurden, ersichtlich (die Zersetzung war noch nicht vollständig erfolgt). Aber bei 1250 °C liegen mit Sicherheit die Oxide der entsprechenden Lanthanoiden vor (siehe Analysenergebnisse in Tabelle 25; die Selenate wurden bei 1250 °C zu den Oxiden abgebaut). Die gefundenen Sachverhalte stehen in Einklang mit den Ergebnissen von Hajek et al. (58), die Selenate des Yttriums und der Lanthanoide ab Terbium untersuchten.

Nach Ausmessen der Peakflächen der DTA-Kurven konnten folgende Dehydratisierungsenergien der Selenat-Octahydrate des Neodyms und des Samariums ermittelt werden:

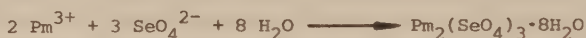


In Abbildung 26 (S. 68) sind die Dehydratisierungsenergien der Selenate denen der Sulfate gegenübergestellt. Tabelle 29 (S. 68) gibt diese Daten (zusammen mit dem Wert der entsprechenden Pm-Verbindung) wieder.

5.4.2 Promethium-Selenat-Octahydrat, $\text{Pm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

5.4.2.1 Präparation

Eine Suspension von ca. 5 mg $\text{Pm}(\text{OH})_3$ in 1 ml Wasser wurde mit soviel 5 %iger Selensäure-Lösung versetzt, daß sich der Niederschlag gerade löste; die weitere Zugabe eines Tropfens der Selensäure-Lösung gewährleistete einen Überschuß an Selensäure. Durch Überleiten von Luft wurde die Lösung unter der IR-Lampe eingeengt, bis ein Sirup zurückblieb. Nach Zugabe eines 1:1-Gemisches aus Ethanol und Wasser fiel ein grober Niederschlag aus, der mit wenig Wasser gewaschen, abzentrifugiert und anschließend im Luftstrom getrocknet wurde.



Von einem kleinen Teil des rosafarbenen Produktes wurde sofort eine Debye-Scherrer-Aufnahme angefertigt.

5.4.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Nach Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Tabelle 27) wurde ein Strichdiagramm erstellt und mit den Linienlagen der Selenate des Neodyms und des Samariums (die als Vergleichsverbindungen hergestellt wurden) verglichen. Zusätzlich wird noch das Strichdiagramm des Yttrium-Selenats nach Perret (57) zum Vergleich angegeben. Wie aus Abbildung 23 hervorgeht, sind die Selenate isomorph mit den Sulfaten.

Das $\text{Pm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ konnte ebenso wie das entsprechende Sulfat analog monoklin indiziert werden. In Tabelle 28 und Abbildung 24 sind die Gitterparameter der in dieser Arbeit hergestellten Selenate zusammen mit mit Literaturdaten wiedergegeben. Die röntgenographisch bestimmten Dichten nehmen, in Übereinstimmung mit der Lanthanoid-Kontraktion, von Neodym zum Samarium zu, die Zellvolumina werden kleiner.

Tabelle 27: Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Theta	I/I ₀	d	d _{ber.}	h	k	l
6,50	20	6,810	6,747	2	0	0
7,33	100	6,042	6,077	-2	0	2
8,10	10	5,471	5,366	-1	1	2
9,10	10	4,874	4,904	1	1	1
9,75	20	4,552	4,570	0	0	4
10,55	20	4,210	4,221	-2	0	4
11,80	80	3,770	3,776	3	1	0
12,83	60	3,472	3,475	0	2	0
13,55	10	3,290	3,290	-1	1	5
			3,289	3	1	2
14,50	60	3,079	3,047	6	0	0
14,85	50	3,008	3,019	3	2	0
16,17	10	2,768	2,766	0	2	4
16,67	10	2,687	2,687	-5	0	3
			2,686	3	1	4
17,55	30	2,557	2,545	-4	0	6
18,45	10	2,436	2,452	2	2	4
19,78	30	2,278	2,283	-2	2	6
20,80	20	2,171	2,159	-5	2	1
22,23	40	2,038	2,037	2	0	8
24,05	10	1,892	1,891	4	2	5
24,53	10	1,857	1,858	7	1	0
25,15	20	1,814	1,814	-6	2	5
			1,813	3	3	4
26,05	10	1,755	1,758	2	2	8
			1,757	6	0	5
26,55	10	1,725	1,725	3	3	5
27,33	20	1,679	1,679	-3	0	11
27,95	20	1,645	1,645	-1	3	8
28,40	20	1,621	1,630	2	1	10

Fortsetzung von Tabelle 27:

Symmetrie: monoklin
 Raumgruppe: Cc (Nr. 9)
 $a = 13,81 \pm 0,04 \text{ \AA}$
 $b = 6,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$
 $c = 18,70 \pm 0,05 \text{ \AA}$
 $\beta = 102,21^\circ$
 $V = 1754,2 \text{ \AA}^3$
 $D_x = 3,28 \text{ g/cm}^3$
 $Z = 4$

Tabelle 28: Vergleich der Gitterparameter der Selenat-Octahydrate,
 $M_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M = Nd, Pm, Sm, Eu, Y)

M	a $\text{\AA}$	b $\text{\AA}$	c $\text{\AA}$	β	V $\text{\AA}^3$	D_x g/cm^3	Lit.
Nd	13,84	6,97	18,83	$102,49^\circ$	1773,4	3,23	--
Pm	13,81	6,95	18,70	$102,21^\circ$	1754,2	3,28	--
Sm	13,77	6,94	18,66	$102,44^\circ$	1741,4	3,33	--
Sm	13,770	6,932	18,735	$102,42^\circ$	1746,0	3,32	(59)
Eu	13,745	6,906	18,693	$102,20^\circ$	1735,0	3,36	(59)
Y	13,65	6,87	18,58	$102,00^\circ$	1704,4	2,93	(57)

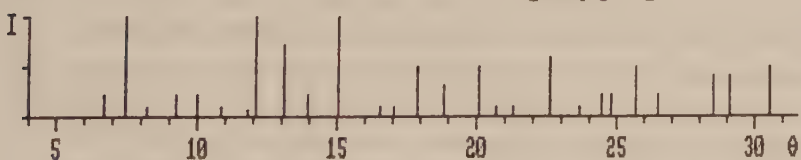
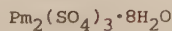
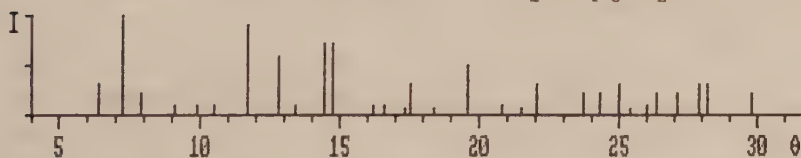
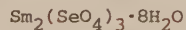
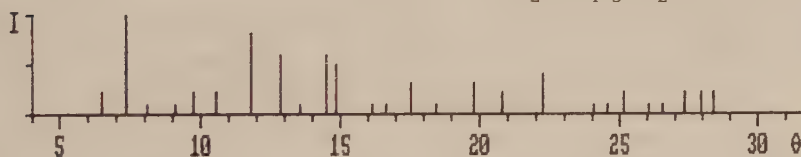
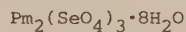
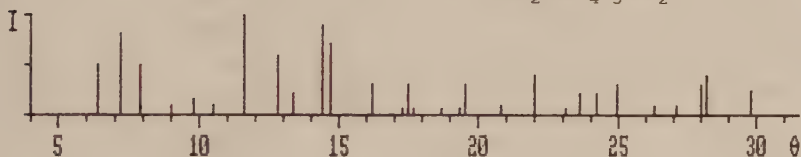
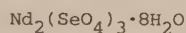
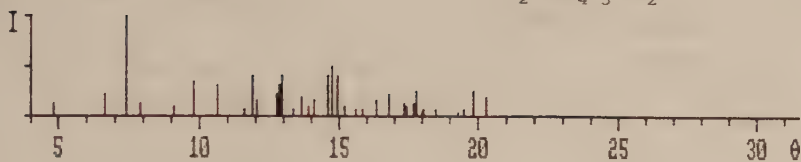
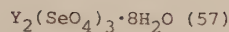


Abb. 23: Strichdiagramme der Selenat-Octahydrate $\text{M}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Pm}$) und des Sulfat-Octahydrats des Promethiums

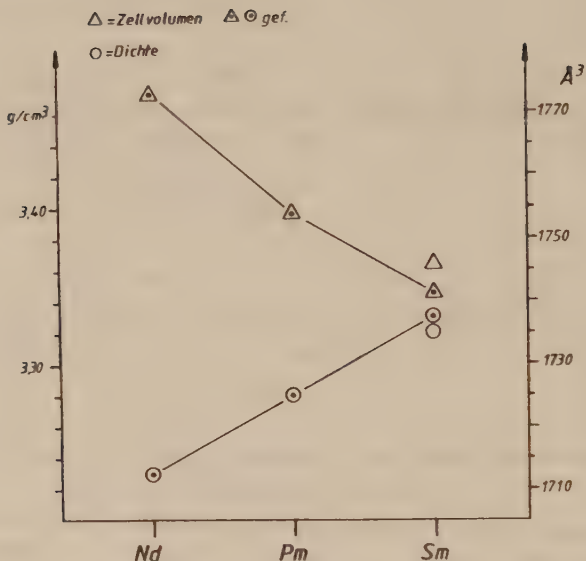


Abb. 24: Vergleich der röntgenographischen Dichten und Zellvolumina der Selenat-Octahydrate von Nd, Pm und Sm (Lit.: (59))

5.4.2.3 Thermisches Verhalten und Bestimmung der Dehydratisierungsenergie

Um Aussagen über das thermische Verhalten machen zu können, wurden ca. 10 mg des Promethium-Selenats in der DTA-Apparatur bis auf 1000 °C erhitzt. Das erhaltene Diagramm ist zusammen mit den Diagrammen der Neodym- und Samarium-Verbindung in Abbildung 25 zu sehen.

In Analogie zu den Vergleichsverbindungen entspricht der einzige Peak im dargestellten Temperaturbereich dem einstufigen Kristallwasserabbau; die Dehydratisierung ist bereits bei etwas über 200 °C abgeschlossen. Bis zur Endtemperatur der DTA-Aufzeichnungen konnten keine weiteren energetischen Ereignisse mehr registriert werden. Nach Rückwaage des Zersetzungsproduktes wurde festgestellt, daß auch bei der Promethium-Verbindung der Abbau zum Oxid bei 1000 °C noch nicht abgeschlossen ist (der registrierte Gewichtsverlust war zu gering).

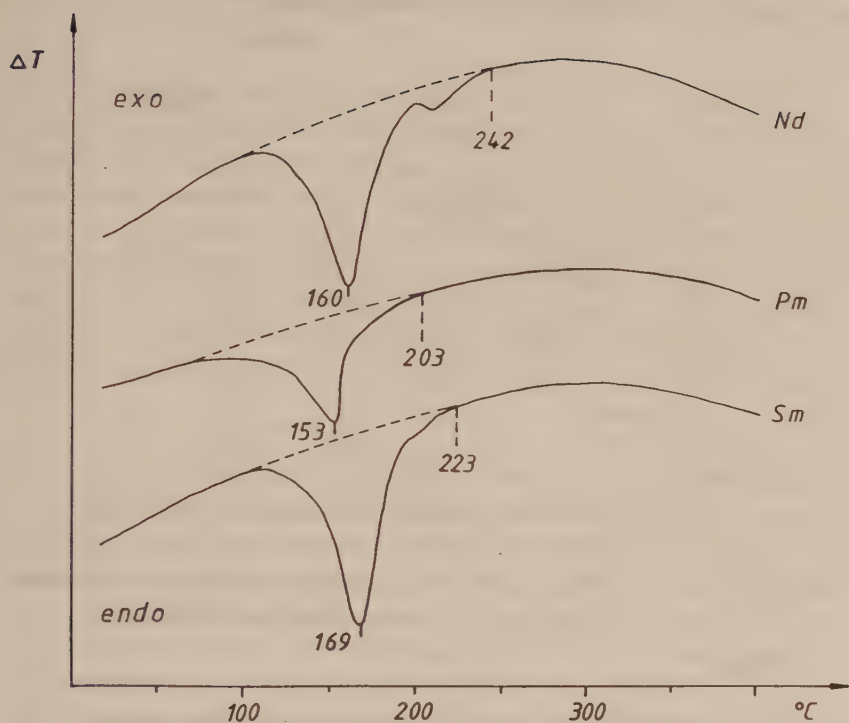


Abb. 25: Vergleich der DTA-Kurven der Selenat-Octahydrate des Neodyms, Promethiums und Samariums

Aus der Fläche der DTA-Peaks im Temperaturbereich des Kristallwasserabbaus konnte nun die Dehydratisierungsenthalpie des $\text{Pm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bestimmt werden:

$$\Delta H = 370 \pm 8 \text{ kJ/mol}$$

Tabelle 29 faßt die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Dehydratisierungsenthalpien der Selenat-Octahydrate zusammen. Abbildung 26 vergleicht die Dehydratisierungsenthalpien der Selenate mit denen der Sulfate (siehe auch S. 43). Zu bemerken ist, daß die Enthalpien der Sulfate des Neodyms und des Promethiums niedriger sind als die der entsprechenden Selenate. Die Enthalpien der Samarium-Verbindungen haben etwa den gleichen Wert.

Tabelle 29: Dehydratisierungsenthalpien der Selenat-Octahydrate

	ΔH kJ/mol
Nd-Selenat	388 ± 8
Pm-Selenat	370 ± 8
Sm-Selenat	401 ± 8

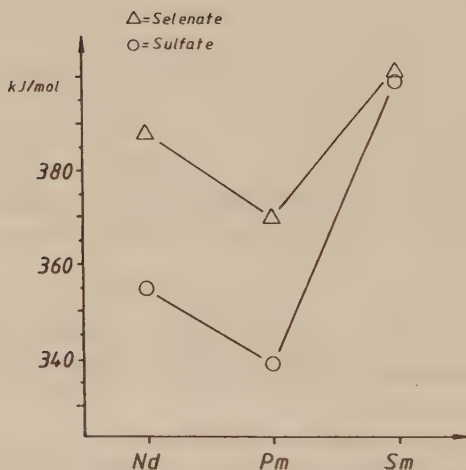


Abb. 26: Vergleich der Dehydratisierungsenthalpien der Lanthanoid-Selenate und -Sulfate

5.5 Versuche zur Darstellung und Charakterisierung wasserfreier Lanthanoid-Selenate

Untersuchungen Friends (60, 61) zufolge ist es nicht möglich, wasserfreie Selenate des Neodyms und des Praseodyms durch Erhitzen der Octahydrate auf 190 °C ohne Zersetzung darzustellen. Selenate, die über einen längeren Zeitraum bei 170 °C getempert wurden, enthielten dagegen noch Kristallwasser. Wasserfreies Samarium-Selenat bildet sich laut Nabar und Paralkar nach dem Erhitzen von $\text{NH}_4\text{Sm}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf 500 °C, das Produkt zersetzt sich aber sofort weiter (62). Durch Kalzinierung des Octahydrats bei Temperaturen unterhalb von 230 °C hergestelltes wasserfreies Europium-Selenat ist laut Belik und Serebrennikov röntgenamorph (63).

Wie die in Abschnitt 5.4.1.3 beschriebenen TG-Untersuchungen zeigten, sind die wasserfreien Selenate entgegen den obigen Zitaten innerhalb des Temperaturbereichs von etwa 300-400 °C stabil. Die nach der Entwässerung der Selenat-Octahydrate in der TG-Apparatur erhaltenen Produkte (die Gewichtsverluste zeigen eindeutig das Vorliegen der wasserfreien Selenate an) erwiesen sich allerdings, analog den bei diesen Temperaturen hergestellten wasserfreien Sulfaten, als röntgenamorph.

Bei einem weiteren Versuch zur Darstellung einer kristallinen Modifikation wurde nun die Neodym-Verbindung fünf Stunden bei 300 °C getempert. Die danach angefertigten Röntgenaufnahmen wiesen das Neodym-Selenat erneut als röntgenamorph aus. Bereits bei diesen Temperversuchen wurde ein geringer, aber nicht zu vernachlässigender Gewichtsverlust festgestellt; man konnte die teilweise Zersetzung der Probe durch Selenabscheidung an den kälteren Teilen des Quarzofens auch optisch wahrnehmen. Erst bei weiterem Tempern (6 h, 400 °C) entstand ein Produkt, von dem eine auswertbare Röntgenaufnahme angefertigt werden konnte. Der ermittelte Gewichtsverlust (22,33 %) zeigte jedoch eine fortschreitende Zersetzung an und würde eher dem Abbau zum wasserfreien Selenit (ber. Gewichtsverlust: 22,30 %) entsprechen.

Das nach der Auswertung der Röntgenaufnahme des Zersetzungsproduktes erstellte Strichdiagramm ist im Vergleich mit dem wasserfreien Sulfat des Neodyms (siehe Abschnitt 5.2.2.2, S. 47) und des Pr-Selenits (64)

in Abbildung 27 zu sehen.

Es ist anzunehmen, daß die wasserfreien Selenate, ebenso wie die Selenat-Octahydrate, isomorph mit den Sulfaten sind, jedoch stimmen die Linienmuster nur für einige Reflexe überein. Der Vergleich mit den Linienlagen eines in der Literatur angeführten Praseodym-Selenits (64) zeigte keinerlei Übereinstimmung, obwohl die Gewichtsverluste (s. o.) eher für ein wasserfreies Selenit sprechen würden.

Das beim Tempern einer geringen Menge des Promethium-Selenat-Octahydrats bei 400 °C erhaltene Produkt erwies sich ebenfalls als röntgenamorph. Selbst mehrstündiges Tempern der Substanz bei 500 °C führte zu keinem Produkt, welches ein brauchbares Röntgendiagramm ergab.

Den experimentellen Erkenntnissen zufolge ist es nicht möglich, ein wasserfreies Lanthanoid-Selenat in kristalliner Form herzustellen, da bei den Temperversuchen eine weitere Zersetzung die Folge war. Die Versuche zur Darstellung und Charakterisierung eines wasserfreien Promethium-Selenats wurden daher eingestellt.

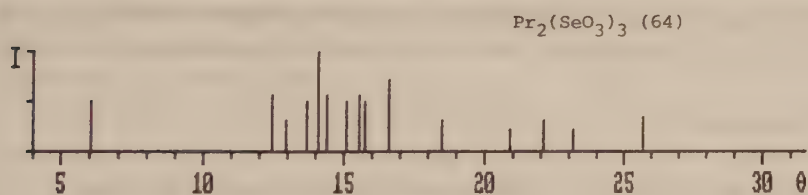
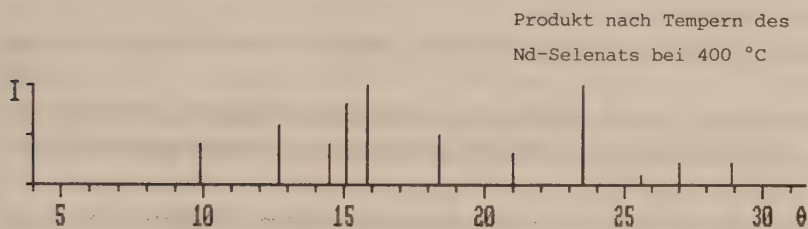
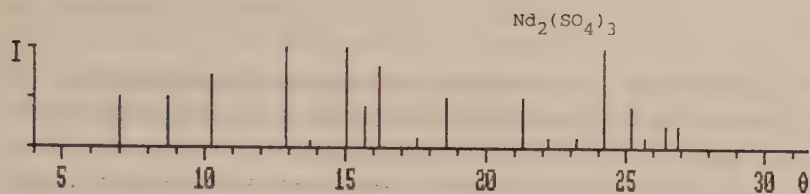


Abb. 27: Strichdiagramme des beim Tempern des Nd-Selenats erhaltenen Produktes sowie von $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{Pr}_2(\text{SeO}_3)_3$ (64)

5.6 Promethium-Tellurate

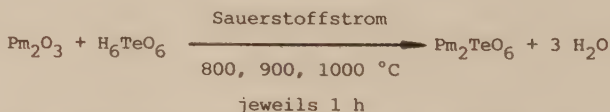
Die den Sulfaten und Selenaten analogen Lanthanoid-Tellurate, $\text{Ln}_2(\text{TeO}_4)_3$, sind röntgenamorph (65) und waren deshalb für Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht interessant. Salze der Orthotellursäure, Ln_2TeO_6 , und Tellurate des Typs $\text{Ln}_6\text{TeO}_{12}$ sollten dagegen kristalline Strukturen aufweisen (66, 67).

5.6.1 Promethium-Tellurat, Pm_2TeO_6 (= $\text{Pm}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_3$)

Natansohn (66) stellte eine Reihe von Lanthanoid-Telluraten der allgemeinen Zusammensetzung Ln_2TeO_6 durch Festkörperreaktion bei Temperaturen von 800-900 °C dar, wobei die Verbindungen von Praseodym bis Thulium eine isomorphe Reihe bilden. Die entsprechende Promethium-Verbindung wurde vom Autor allerdings nicht präpariert. Vorversuche, die der Herstellung des Pm-Salzes vorausgingen, wurden mit geringen Mengen (ca. 3 mg) Neodym-Oxid durchgeführt.

5.6.1.1 Präparation

Die Synthese des Promethium-Tellurats gelang durch Umsetzung äquimolarer Mengen Pm_2O_3 und Orthotellursäure. Hierzu wurden 1,7 mg Oxid (hergestellt durch Verglühen von Pm-Oxalat bei 700 °C) gründlich mit der stöchiometrischen Menge Orthotellursäure vermörsert. Das Gemisch wurde anschließend in ein Sinterkorund-Schiffchen überführt und in einem Quarzofen jeweils eine Stunde bei 800, 900 und 1000 °C im Sauerstoffstrom erhitzt. Die Gegenwart von Sauerstoff sollte das chemische Gleichgewicht verschieben und so die bei höheren Temperaturen übliche Bildung von TeO_2 aus TeO_3 verhindern.



Das erhaltene pulverförmige Produkt war rosa. Zur Herstellung einer Röntgenaufnahme wurde eine geringe Menge der Verbindung in eine Röntgenkapillare eingeschmolzen.

5.6.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Als Referenzsubstanz zur Identifizierung des Promethium-Tellurats diente das selbsthergestellte Neodym-Tellurat sowie ein Europium-Tellurat, für das in (66) die Netzebenenabstände angegeben sind. Wie Strichdiagramme der Tellurate in Abbildung 28 verdeutlichen, sind die Verbindungen untereinander isomorph. Allerdings konnte im Röntgendiagramm der Promethium-Verbindung der Reflex bei $\Theta = 12,90^\circ$ nicht als Doppellinie erkannt werden.

Mit den Ergebnissen Natansohns (66) war es nun möglich, das Promethium- und das Neodym-Tellurat analog, auf der Basis einer hexagonalen Zelle, zu indizieren. Aus den röntgenographisch bestimmten Dichten und Zellvolumina ließ sich die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu 8 berechnen. Von den möglichen Raumgruppen $P6_3-C_6^6$, $P6_3/m-C_{6h}^2$ und $P6_32-D_6^6$ liegt, aufgrund spektroskopischer Untersuchungen an Yttrium-Selenat, sehr wahrscheinlich die erstere vor (68).

Die Auswertung der Röntgenaufnahme des Pm_2TeO_6 ist in Tabelle 28 wiedergegeben. Tabelle 29 und Abbildung 29 vergleichen die in dieser Arbeit bestimmten Gitterparameter des Neodym- und Promethium-Tellurats mit Literaturangaben (66).

Tabelle 28: Auswertung der Röntgenaufnahme des Pm_2TeO_6

Theta	I/I ₀	d	d _{ber.}	h	k	l
12,10	10	3,678	3,694	1	1	2
12,90	80	3,453	3,434	2	0	2
13,48	100	3,307	3,327	2	1	1
14,00	20	3,187	3,183	1	0	3
15,10	30	2,959	2,970	3	0	1
15,55	20	2,876	2,894	2	1	2
16,35	50	2,738	2,740	2	0	3
16,63	10	2,694	2,689	2	2	0
16,90	20	2,652	2,650	3	0	2
18,40	30	2,442	2,441	2	1	3
21,53	20	2,101	2,106	2	2	3
22,08	30	2,051	2,054	3	1	3
22,88	50	1,983	1,994	4	1	1
24,13	10	1,886	1,888	4	1	2
24,60	10	1,852	1,847	2	2	4
25,40	10	1,797	1,793	3	3	0
26,10	10	1,752	1,743	4	1	3
26,70	30	1,716	1,717	4	0	4

Symmetrie: hexagonal, Y_2TeO_6 -Typ

Raumgruppe: $\text{P6}_3\text{-C}^6_6$ (?)

a = 10,76 ± 0,03 Å

c = 10,16 ± 0,03 Å

V = 1018,5 Å³

D_x = 6,74 g/cm³

Z = 8



Abb. 28: Strichdiagramme der Tellurate Ln_2TeO_6 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Eu} (66)$)

Tabelle 29: Gitterparameter der Tellurate Ln_2TeO_6 (Ln = Nd, Pm, Sm, Eu)

Ln	a Å	c Å	V Å ³	D _x g/cm ³	Lit.
Nd	10,77	10,18	1022,6	6,65	(66)
Nd	10,76	10,16	1018,0	6,68	--*
Pm	10,76	10,16	1018,0	6,74	--
Sm	10,64	10,10	990,2	7,03	(66)
Eu	10,63	10,06	984,5	7,12	(66)

* Abweichungen für a und c: $\pm 0,04$ Å

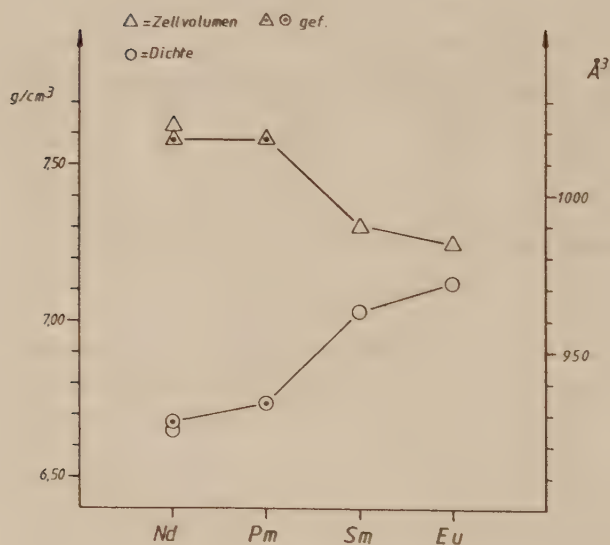


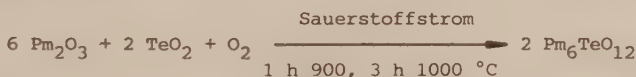
Abb. 29: Röntgenographisch bestimmte Dichten und Zellvolumina der Tellurate Ln_2TeO_6 (Ln = Nd, Pm, Sm, Eu) (Lit.: (66))

5.6.2 Promethium-Tellurat, $\text{Pm}_6\text{TeO}_{12}$ (= $3\text{Pm}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_3$)

Im Gegensatz zu den Telluraten Ln_2TeO_6 bilden die Lanthanoid-Tellurate des Typs $\text{Ln}_6\text{TeO}_{12}$ keine durchgehend isomorphe Reihe. Die Verbindungen der kleineren Lanthanoide ab Gadolinium zeigen rhomboedrische Struktur, während die Tellurate der größeren Lanthanoide kubisch-flächenzentriert kristallisieren (67).

5.6.2.1 Präparation

Die Darstellung des $\text{Pm}_6\text{TeO}_{12}$ erfolgte analog den Vorversuchen mit den nicht radioaktiven Nachbarelementen Neodym und Samarium durch Festkörperreaktion. Es wurden stöchiometrische Mengen an Pm_2O_3 (ca. 3,5 mg) und Tellurdioxid in einem Mikromörser innig miteinander vermischt und anschließend in einem Reaktionsrohr aus Quarz erhitzt. Als Probengefäß wurde ein Korund-Schiffchen verwendet. Das Probengemisch wurde zunächst eine Stunde bei 900 °C und danach drei Stunden lang bei 1000 °C im Sauerstoffstrom getempert.



Das hell-rosa Reaktionsprodukt wurde sofort röntgenographisch untersucht.

5.6.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Den Angaben Blasses (67) zufolge kristallisieren die Tellurate des Typs $\text{Ln}_6\text{TeO}_{12}$ von Neodym und Samarium kubisch-flächenzentriert in der Fluorit-Struktur. Allerdings werden hierfür in seiner Publikation keine Netzebenenabstände angegeben. Die sehr einfachen Linienmuster der Röntgenaufnahmen der selbst hergestellten Tellurate des Neodyms, Promethiums und Samariums stimmen überein (siehe Strichdiagramme Abb. 30); die Reflexe konnten daraufhin unter Zuhilfenahme eines Taschenrechners kubisch indiziert werden. Zur Verfeinerung der so bestimmten Gitterdaten wurde ein einfaches, für kubische, tetragonale und hexagonale Systeme geeignetes Programm verwendet (22).

Zur Auswertung der Röntgenaufnahme des Promethium-Tellurats siehe Tabelle 30. Die berechneten Gitterdaten der Tellurate sind zusammen mit den Literaturdaten in Tabelle 31 dargestellt.

Wie später noch gezeigt wird, verhalten sich die Lanthanoid-Tellurate des Typs $\text{Ln}_6\text{TeO}_{12}$ ähnlich den anderen Verbindungen der Summenformel $\text{Ln}_6\text{MO}_{12}$ ($M = W, \text{Mo}, \text{U}$).

Tabelle 30: Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}_6\text{TeO}_{12}$

Theta	I/I_0	d	$d_{\text{ber.}}$	h	k	l
14,28	100	3,125	3,134	1	1	1
16,48	40	2,717	2,715	2	0	0
23,73	50	1,916	1,920	2	2	0
28,03	50	1,640	1,637	3	1	1
29,50	5	1,566	1,567	2	2	2

Symetrie: kubisch, Fluorit-Typ

Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)

$a = 5,43 \pm 0,01 \text{ \AA}$

$V = 160,1 \text{ \AA}^3$

Tabelle 31: Gitterdaten der Lanthaniden-Tellurate $\text{Ln}_6\text{TeO}_{12}$

Ln	a	V	Lit.
	$\text{\AA}$	$\text{\AA}^3$	
Nd	5,47	163,7	(67)
Nd	5,45	161,9	--
Pm	5,43	160,1	--
Sm	5,40	157,5	--
Sm	5,40	157,5	(67)

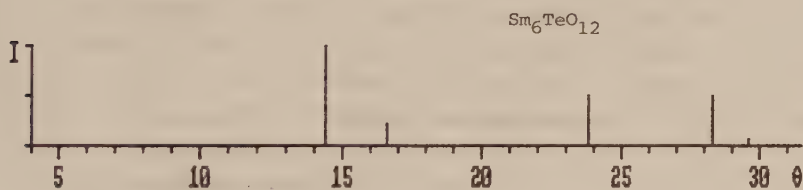
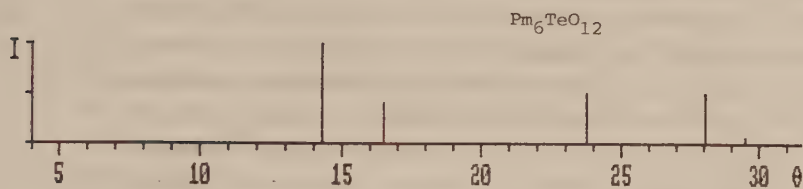
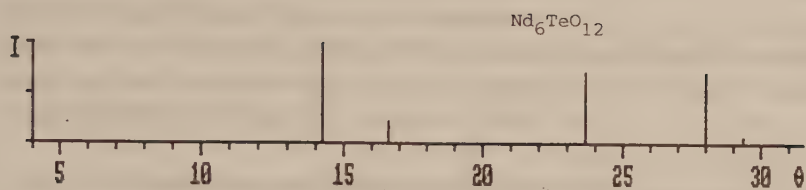


Abb. 30: Strichdiagramme der Tellurate des Typs $\text{Ln}_6\text{TeO}_{12}$

6. Chalkogenite des Promethiums

6.1 Versuche zur Darstellung von Lanthanoid-Sulfiten

Bei Moskalenko et al. ist eine Darstellungsweise für Lanthaniod-Sulfite folgendermaßen beschrieben (69, 70, 71):

In eine Suspension der jeweiligen Oxide in Wasser wird so lange Schwefel-Dioxid geleitet, bis sich das Oxid quantitativ gelöst hat. Anschließend wird überschüssiges SO_2 im Vakuum oder mittels Durchleiten eines Inertgases aus der Lösung entfernt, wobei sich ein Niederschlag bildet. Der Niederschlag wird nun mehrere Tage unter der Mutterlauge in Inertgas-Atmosphäre aufbewahrt, anschließend abzentrifugiert und mit Ethanol gewaschen. Für die Lanthanoide Praseodym bis Europium bilden sich so die Hexahydrate der Sulfite, für die Lanthanoide Holmium bis Lutetium die Trihydrate (Sulfite des Gadoliniums und des Terbiums sind nicht beschrieben) und für das Lanthan das Tetrahydrat. Erfolgt die Entfernung des Schwefel-Dioxids bei den Niederschlägen der leichteren Lanthanoide im Vakuum, so entstehen hier amorphe Produkte, während sonst gut kristalline Verbindungen erhalten werden sollen.

Wurde nach vorstehender Vorschrift verfahren, so erwiesen sich die entstandenen Produkte als röntgenamorph bzw. die Röntgenaufnahmen zeigten nur wenige diffuse Linien, die nicht auswertbar waren. Es konnten so keine kristallinen Substanzen präpariert werden. Auch längeres Stehenlassen der Niederschläge unter der Mutterlauge oder vorheriges Waschen der Niederschläge und anschließendes Stehenlassen unter Wasser (bis zu 20 Tagen) brachte keine besseren Ergebnisse.

Das Verfahren wurde nun dahingehend abgewandelt, die Niederschläge mit Ammonium-Sulfit-Lösung aus einer leicht mit 2 M Salzsäure angesäuerten, wäßrigen Lösung der Chloride von Neodym und Samarium, zu fällen. Anschließendes Stehenlassen unter der Mutterlauge oder Waschen der Niederschläge und nachfolgendes Stehenlassen unter Wasser führte ebenfalls nicht zu kristallinen Produkten.

Bei weiteren Versuchen wurde dazu übergegangen, die Hydroxide von Neodym und Samarium in 5 %iger schwefliger Säure zu lösen und die Lösungen unter der IR-Lampe oder unter Durchleiten von Stickstoff einzueengen. Bei dieser Arbeitsweise entstanden kristalline, jedoch nicht reproduzierbare Produkte. Ferner wurde festgestellt, daß in den Lösungen bereits teilweise das Sulfit zum Sulfat oxidiert war.

Da es trotz intensiver Bemühungen und weiteren Abwandlungen bei den Herstellungsverfahren nicht gelang, reproduzierbare und vor allen Dingen gut kristalline Verbindungen zu erhalten, wurden die Versuche zur Darstellung von Lanthanoid-Sulfiten eingestellt. Die Ergebnisse von Moskalenko (69, 70, 71) konnten somit nicht nachvollzogen werden.

6.2 Saures Promethium-Selenit-Tetrahydrat, $\text{Pm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

6.2.1 Versuche zur Darstellung und Charakterisierung von Lanthanoid-Seleniten

Von den Lanthanoiden und dem dazu verwandten Scandium werden in der Literatur von verschiedenen Autorengruppen Selenite unterschiedlicher Zusammensetzung beschrieben (72-75). Die Darstellung erfolgt durch die Umsetzung der entsprechenden Sulfate, Chloride, Oxide oder Hydroxide mit seleniger Säure oder Natrium-Selenit. Die Produkte fallen dabei entweder als neutrale oder als saure Selenit-Hydrate mit unterschiedlichen, nicht immer reproduzierbaren Wassergehalten an.

Bei den inaktiven Vorversuchen zur Darstellung eines Promethium-Selenits konnten von Neodym und Samarium meist nur amorphe oder nicht reproduzierbare Produkte erhalten werden. Selbst bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Neodym-Oxid und Selen-Dioxid in wässrigem Medium nach Savchenko et al. (72) gelang es nicht, das beschriebene Dihydrat des Neodym-Selenits herzustellen. Lediglich die Reaktion der Hydroxide mit überschüssiger seleniger Säure nach (73) führte zu Präparaten, die immer das gleiche Linienmuster in den Röntgendiagrammen zeigten (siehe Strichdiagramme in Abbildung 31). Ein Vergleich der daraufhin erstellten Strichdiagramme mit Literaturdaten ließ jedoch keine Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Verbindungen zu. Erst die analytische Untersuchung deutete darauf hin, daß es sich bei den erhaltenen Substanzen um die sauren Selenite $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) handelt.

Der Metallgehalt der Selenite wurde durch Verglühen der Verbindungen bei 1000 °C bis zur Gewichtskonstanz und über Oxalatfällungen ermittelt. Die Bestimmung des Selengehalts erfolgte durch Reduktion des vierwertigen Selens zum elementaren Selen mit Schwefeldioxid in stark salzsaurer Lösung, wozu ein sog. Emich-Becher Verwendung fand. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 32 zusammengefaßt.

Der Wassergehalt konnte nicht ermittelt werden, da trotz vorsichtigen Erhitzens der Substanzen eine stetige Gewichtsabnahme zu verzeichnen war. Die Untersuchungen im Mikrochemischen Labor des Instituts wurden

aufgrund der Entstehung von elementarem Selen verfälscht und selbst eine Untersuchung in der TG-Apparatur ließ aufgrund der kontinuierlichen Zersetzung keine Aussage zu. Die Untersuchung im Moisture-Analyser wurde ebenfalls durch die Entstehung von elementarem Selen gestört.

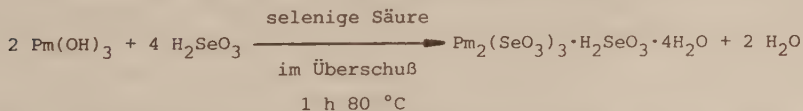
Tabelle 32: Ergebnisse der Analysen der sauren Selinite von Neodym und Samarium

	$\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
	gef. %	ber. %	gef. %	ber. %
Metall-Gehalt nach				
Verglühen bei 1000 °C	33,30	33,14	34,01	34,07
Oxalatfällung	33,40	33,14	33,98	34,07
Selen-Gehalt	36,15	36,28	35,90	35,80

6.2.2 Saures Promethium-Selenit-Tetrahydrat, $\text{Pm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

6.2.2.1 Darstellung des Promethium-Selenits

Eine auf ca. 80 °C erwärmte Aufschlämmung von etwa 1 mg Promethium-Hydroxid in Wasser wurde mit 1 ml einer 5 %igen H_2SeO_3 -Lösung (SeO_2 in Wasser gelöst) versetzt und 1 h unter einer IR-Lampe erhitzt. Das Hydroxid setzte sich dabei zu einem kristallinen Niederschlag um, der zweimal mit Wasser gewaschen und über Nacht unter Wasser stehengelassen wurde. Nach dem Trocknen im Luftstrom fiel das Produkt in feinen, durchsichtigen, hellrosa schimmernden Plättchen an.



Ein kleiner Teil der Substanz wurde zermörsert und zur röntgenographischen Untersuchung in eine Quarzkapillare eingeschmolzen.

6.2.2.2 Röntgenographische Untersuchung

Das nach der Anfertigung einer Röntgenaufnahme erstellte Strichdiagramm des Promethium-Selenits ist zusammen mit den Diagrammen der Verbindungen der nicht radioaktiven Nachbarelemente in Abbildung 31 dargestellt. Die Übereinstimmung des Linienmusters zeigt, daß die drei Verbindungen isomorph sind und daß es sich bei der Promethiumverbindung sehr wahrscheinlich ebenfalls um das saure Selenit handelt. Über die Kristallstruktur kann keine Aussage gemacht werden. Die Auswertung des Röntgendiagramms ist in Tabelle 33 wiedergegeben.

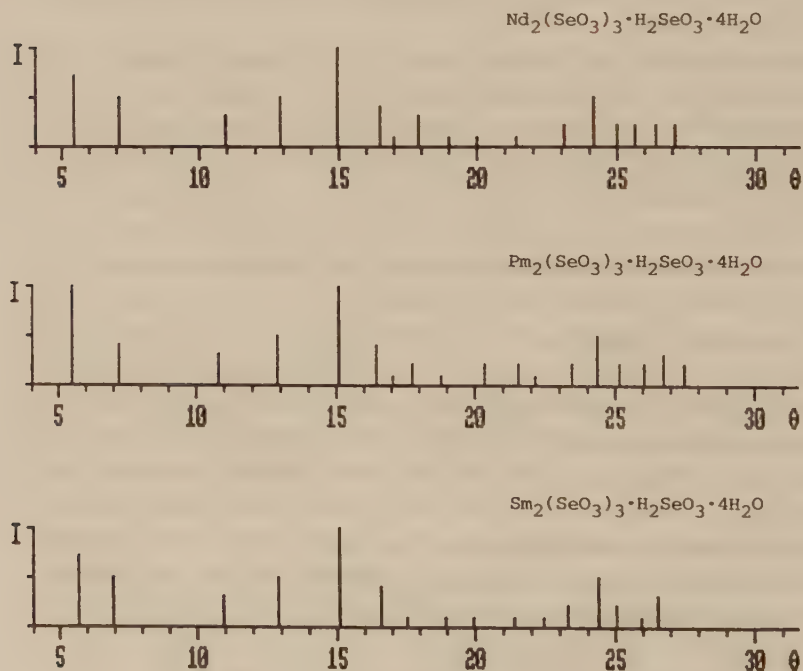


Abb. 31: Strichdiagramme der sauren Selenit-Tetrahydrate von Neodym, Promethium und Samarium

Tabelle 33: Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

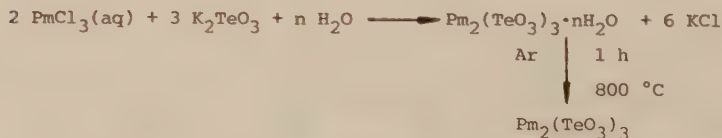
Theta	I/I ₀	d
5,48	100	8,072
7,18	40	6,168
10,78	30	4,122
12,90	50	3,453
15,10	100	2,959
16,45	40	2,722
17,03	10	2,632
17,75	20	2,529
18,78	10	2,395
20,35	20	2,217
21,53	20	2,101
22,15	10	2,045
23,43	20	1,939
24,35	50	1,870
25,15	20	1,814
26,05	20	1,755
26,73	30	1,714
27,50	20	1,670

6.3 Promethium-Tellurit, $\text{Pm}_2(\text{TeO}_3)_3$

Durch die Umsetzung von Lanthanoid-Nitraten mit Natrium-Tellurit in wäßriger Lösung werden nur röntgenamorphe Produkte der Zusammensetzung $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ erhalten (76). Die daraus durch Glühen bei 800 °C hergestellten wasserfreien Tellurite sind ebenfalls amorph (77). Verwendet man dagegen eine Kalium-Tellurit-Lösung zur Umsetzung, so fallen die wasserfreien Lanthanoid-Tellurite nach gleicher Prozedur in kristalliner Form an (78). Identische kristalline Produkte erhält man durch Festkörperreaktion stöchiometrischer Mengen von Ln_2O_3 und TeO_2 (78). Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche zur Darstellung der wasserfreien Tellurite von Neodym, Samarium und Promethium beschränken sich auf das Verglühen der mit Kalium-Tellurit gefällten, amorphen Tellurite, deren Wassergehalt nicht bekannt ist.

6.3.1 Präparation des $\text{Pm}_2(\text{TeO}_3)_3$

Zur Darstellung des Promethium-Tellurits wurde etwa 1 mg Pm_2O_3 in wenig 1 N Salzsäure gelöst und die Lösung unter einer IR-Lampe zur Trockene eingedampft. Das so entstandene Promethium-Chlorid wurde anschließend in 1 ml Wasser aufgenommen und mit einigen Tropfen einer 5 %igen Kalium-Tellurit-Lösung versetzt. Es fiel sofort ein gelatineartiger, voluminöser, blaßrosa Niederschlag aus, der nach dem Abzentrifugieren und mehrmaligem Waschen mit Wasser in einem Exsikkator über CaCl_2 getrocknet wurde. Der körnige rosa Rückstand wurde schließlich in ein Al_2O_3 -Schiffchen überführt und eine Stunde im Argonstrom bei 800 °C geglüht.



Das körnige rosa Produkt wurde zermörsert und röntgenographisch untersucht.

6.3.2 Röntgenographische Untersuchung

Nach Redman (78) können die Lanthanoid-Tellurite in drei kristallographisch unterschiedliche Gruppen unterteilt werden, wobei die Tellurite von Neodym und Samarium nicht der gleichen Gruppe angehören. Bei den Vorversuchen wurde allerdings nach der röntgenographischen Untersuchung für beide Verbindungen das gleiche Linienmuster beobachtet, welches mit dem Muster der in (78) beschriebenen Lanthan-Verbindung vergleichbar ist (Abbildung 32). Das Lanthan-Tellurit wird von Redman als Repräsentant der Gruppe angegeben, der auch das Neodym-Tellurit angehören sollte. Allerdings fehlen in der Publikation Strichdiagramme der Neodym-Verbindung und der übrigen Lanthanoid-Tellurite sowie weitere Angaben zur Kristallstruktur (Symmetrie, Gitterparameter, Indizes etc.) des Lanthan-Tellurits.

Die Auswertung der Röntgenaufnahme der Promethium-Verbindung (Tabelle 34) und der Vergleich des Linienmusters mit den Strichdiagrammen des Lanthan-Tellurits (78) sowie den Werten der in den Vorversuchen hergestellten analogen Verbindungen der Nachbarelemente zeigt eindeutig das Vorliegen von Isotypie an (Abbildung 32). Es ist somit anzunehmen, daß es sich um das Tellurit des Promethiums handelt, obwohl einige Reflexe bei niedrigeren Winkeln als bei der Neodym-Verbindung liegen. Mit Hilfe des Programmes DICVOL (79), welches versucht, den eingegebenen Reflexen eine Struktur zuzuordnen, gelang es, das Promethium-Tellurit vorläufig tetragonal zu indizieren.

Tabelle 34: Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}_2(\text{TeO}_3)_3$

Theta	I/I_0	d	$d_{\text{ber.}}$	h	k	l
14,00	100	3,187	3,227	1	1	1
15,63	20	2,861	2,840	2	0	0
16,38	20	2,734	2,709	0	0	2
22,38	50	2,025	2,008	2	2	0
23,00	50	1,973	1,960	2	0	2
26,63	30	1,720	1,721	1	0	3
27,13	30	1,691	1,705	3	1	1
28,00	10	1,642	1,647	1	1	3

Symmetrie: tetragonal

Raumgruppe: ?

$a = 5,68 \pm 0,02 \text{ \AA}$

$c = 5,42 \pm 0,02 \text{ \AA}$

$V = 174,8 \text{ \AA}^3$

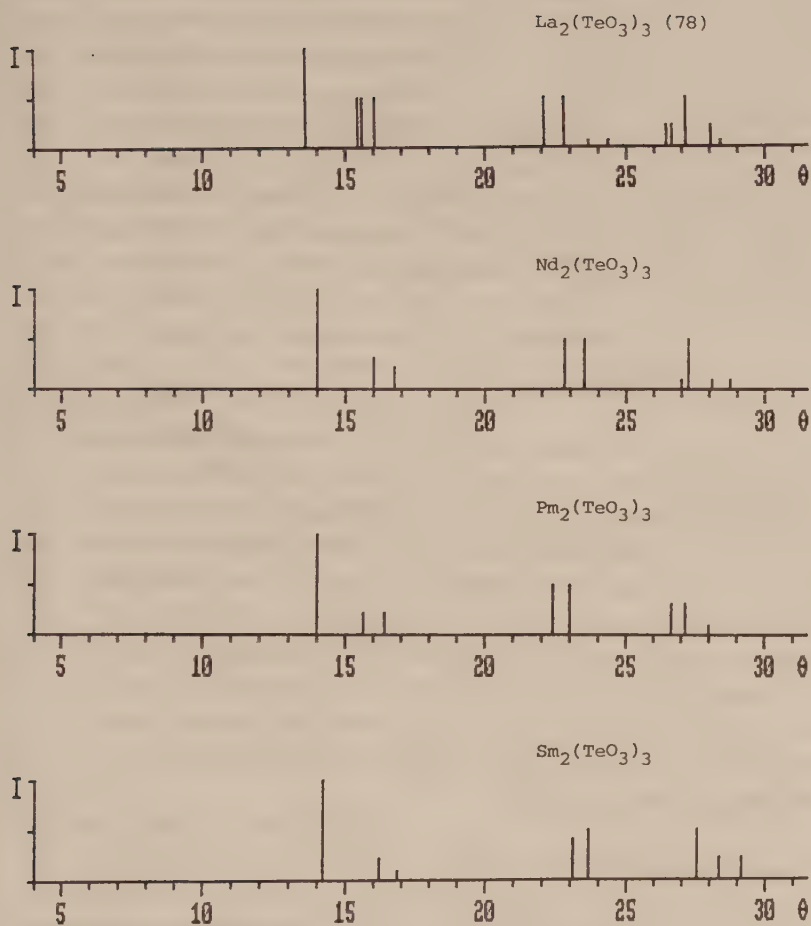


Abb. 32: Vergleich der Strichdiagramme der Tellurite von Neodym, Promethium und Samarium mit $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$ (78)

7 Chalkogenide des Promethiums

Über die Chalkogenide der Lanthanoide, mit Ausnahme des Promethiums, wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Eine Zusammenfassung der Arbeiten zur Chemie der Lanthanoid-Chalkogenide bis 1968 geben Flahaut und Laruelle (80). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten entsprechende Verbindungen des Promethiums präpariert werden, um die Kenntnisse über die Lanthanoid-Chalkogenide zu ergänzen. An dieser Stelle sei vorweggenommen, daß die Darstellung von Telluriden nicht gelang. Die Präparation dieser Verbindungen wird über das metallische Promethium erfolgen müssen, für dessen Darstellung in unserem Laboratorium zur Zeit keine geeignete Apparatur zur Verfügung steht.

7.1 Sesquisulfide des Promethiums

Die Sesquisulfide Ln_2S_3 der Lanthanoide können in mehreren polymorphen Strukturen kristallisieren. So ist für die Elemente Cer bis Dysprosium sowohl eine orthorhombische (α -) als auch eine kubische (γ -) Modifikation bekannt (81, 82). Zusätzlich tritt bei Cer, Praseodym und Neodym noch eine β -Form auf, über deren Struktur allerdings unterschiedliche Ansichten bestehen: Eliseev et al. (83) beschreiben diese Phase kubisch, Flahaut findet hingegen tetragonale Symmetrie (84). Besançon (85) stellte schließlich fest, daß es sich bei der tetragonalen Form um eine sauerstoffhaltige Phase, $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$, und nicht mehr um reines Sesquisulfid handelt. In dieser Arbeit konnten die α - und die γ -Modifikation des Pm_2S_3 hergestellt werden.

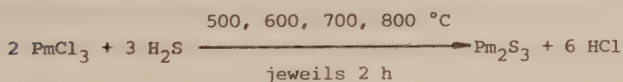
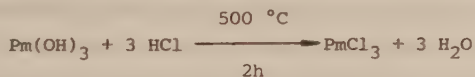
7.1.1 α -Promethium-Sesquisulfid, α - Pm_2S_3

Die Darstellung des orthorhombischen Pm_2S_3 sollte durch Umsetzung des wasserfreien Chlorids mit H_2S erfolgen. Bei den Vorversuchen mit den Nachbar-elementen erwies sich diese Präparationsmethode als geeignet. Eine Methode zur Darstellung der Lanthanoid-Sulfide über die Chloride ist bei Klemm et al. beschrieben (86).

7.1.1.1 Präparation des α - Pm_2S_3

Die Darstellung des wasserfreien PmCl_3 und dessen anschließende Umsetzung zum Sulfid konnte in der gleichen Apparatur erfolgen. Zunächst wurde ca. 1 mg $\text{Pm}(\text{OH})_3$ in einem Al_2O_3 -Schiffchen in das in Abschnitt 2.1 beschriebene Reaktionsrohr gebracht. Um eine sauerstoff- und feuchtigkeitsfreie Atmosphäre sicherzustellen, wurde das Reaktionsrohr und das daran angeschlossene Gasleitungssystem vor Versuchsbeginn gründlich mit trockenem Stickstoff gespült. Danach wurde Chlorwasserstoff über die Probe geleitet, auf 500 °C erhitzt und die Temperatur zwei Stunden gehalten. Dabei sollte sich das wasserfreie Promethium-Trichlorid gebildet haben. Nach erfolgter Umsetzung wurde das Produkt im HCl -Strom abgekühlt und die Apparatur wiederum mit Stickstoff gespült. Die Umsetzung des $\text{Pm}(\text{OH})_3$ zum Chlorid wurde in diesem Falle nicht überprüft, da unter den gewählten Bedingungen, analog den Vorversuchen, eine quantitative Reaktion gewährleistet sein sollte (siehe auch Wishnevsky, Dampfphasenhydrolyse des PmCl_3 (17)).

Das PmCl_3 wurde nun im H_2S -Strom (ca. 0,5 l/h) jeweils zwei Stunden bei 500, 600, 700 und 800 °C erhitzt. Das Abkühlen des dunkelbraunen Produktes erfolgte ebenfalls im H_2S -Strom.



Bei der Umsetzung des Chlorids mit H_2S mußte die Reaktionstemperatur langsam erhöht werden, da einerseits am Anfang der Reaktion der Schmelzpunkt des Trichlorids (etwa 700 °C) nicht erreicht werden sollte (erhebliche Verzögerung der an der Oberfläche stattfindenden Reaktion), andererseits aber zur Darstellung des Sesquisulfids höhere Temperaturen notwendig waren. Es wären sonst nicht unerhebliche Mengen an Polysulfid entstanden, welches sich erst bei höheren Temperaturen zum Sesquisulfid zersetzt. Während der Reaktion wurde auch die Zersetzung des H_2S beobachtet: an den kühleren Teilen des Rohres schied sich Schwefel ab.

Wie schon früher erwähnt, leuchten Promethium-Verbindungen im Dunkeln. Bei dem präparierten Sesquisulfid war ein ungewöhnlich intensives Leuchten zu beobachten, welches die normale Leuchtkraft um ein vielfaches übertraf. Die Leuchtkraft nahm allerdings rasch ab und war bereits nach wenigen Tagen auf das normale Maß abgeklungen.

7.1.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Der Vergleich des nach Anfertigen einer Röntgenaufnahme erstellten Strichdiagramms mit den Diagrammen der selbst hergestellten Verbindungen der Nachbarelemente und den Literaturangaben (87, 88) zeigt eindeutig das Vorliegen des orthorhombischen Pm_2S_3 . Die Verbindung konnte nun indiziert werden und ihr ist, bei vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, die Raumgruppe Pnma (Nr. 62) zuzuschreiben (analog der Neodym-Verbindung (89)). Die Auswertung der Röntgenaufnahme ist in Tabelle 36 dargestellt, das Strichdiagramm im Vergleich mit den Literaturangaben in Abbildung 33. Tabelle 37 und Abbildung 34 geben die für das Promethium-Sulfid bestimmten Gitterkonstanten zusammen mit den Literaturdaten (87, 88) wieder.

Zur Überprüfung der Indizierung wurde zusätzlich eine Intensitätsrechnung durchgeführt. Die hierzu verwendeten Atompositionen (Tabelle 35) wurden in Anlehnung an die in der Literatur (89) für die Neodym- und Samarium-Verbindung angegebenen Werte ausgewählt. Die graphische Gegenüberstellung des experimentell bestimmten und des berechneten Strichdiagrammes weist gute Übereinstimmung auf (siehe Abbildung 33).

Tabelle 35: Für die Intensitätsrechnung verwendeten Atompositionen

	Pm(1)	Pm(2)	S(1)	S(2)	S(3)
x	0,1430	0,2335	0,128	0,351	0,0075
y	0,25	0,75	0,75	0,75	0,25
z	0,2043	0,4565	0,066	0,282	0,3900

Tabelle 36: Auswertung der Röntgenaufnahme des α -Pm₂S₃

Theta	I _{exp.}	I _{ber.}	d	d _{ber.}	h	k	l
10,45	10	9	4,250	4,221	1	0	3
11,45	10	19	3,883	3,869	0	1	1
				3,856	0	0	4
12,05	20	17	3,693	3,697	2	0	0
12,38	20	23	3,597	3,595	2	0	1
13,03	100	100	3,420	3,428	1	1	1
				3,419	1	0	4
13,35	10	7	3,339	3,334	2	0	2
14,10	40	31	3,164	3,156	0	1	3
15,70	20	13	2,849	2,847	1	0	5
16,50	10	9	2,714	2,714	2	1	0
16,75	10	11	2,675	2,673	2	1	1
				2,668	2	0	4
17,53	80	46	2,560	2,560	2	1	2
18,40	20	17	2,442	2,442	0	1	5
18,70	20	22	2,404	2,400	2	1	3
19,35	40	27	2,327	2,319	1	1	5
20,25	20	13	2,227	2,223	3	0	3
21,95	10	21	2,062	2,078	3	1	1
22,75	20	21	1,993	1,999	0	2	0
23,45	30	20	1,937	1,942	3	1	3
				1,935	0	2	2
24,45	30	20	1,863	1,867	1	1	7
25,45	10	11	1,794	1,798	4	0	2
26,55	10	13	1,725	1,726	1	2	4

Symmetrie: orthorhombisch

Raumgruppe: Pnma (Nr. 62)

$a = 7,39 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $V = 455,8 \text{ \AA}^3$
 $b = 4,00 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $D_x = 5,68 \text{ g/cm}^3$
 $c = 15,42 \pm 0,04 \text{ \AA}$ $Z = 4$

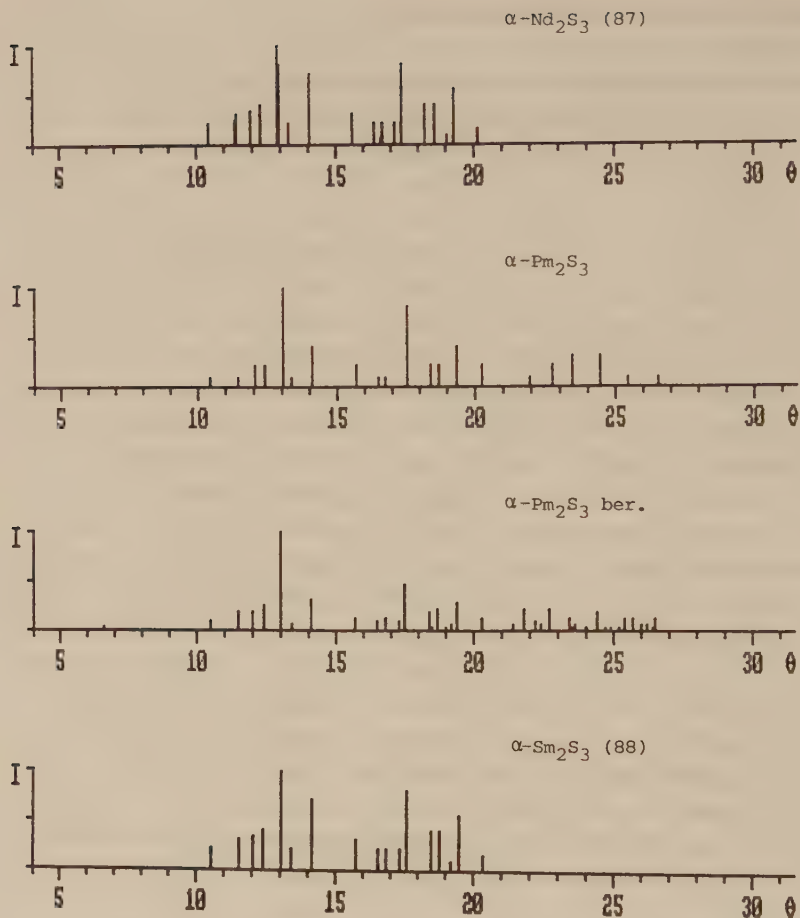


Abb. 33: Vergleich des beobachteten und berechneten Strichdiagramms des $\alpha\text{-Pm}_2\text{S}_3$ mit Diagrammen aus der Literatur (87, 88)
(Die Strichdiagramme der in Vorversuchen hergestellten Sulfide von Nd und Sm sind nicht dargestellt; für die beiden Verbindungen konnten keine Gitterkonstanten berechnet werden, da das Programm PULVER nicht mehr zugänglich war.)

Tabelle 37: Gitterparameter der α -Sesquisulfide, α -Ln₂S₃

Ln	a	b	c	V	D _x	Lit.
	Å	Å	Å	Å ³	g/cm ³	
Nd	7,442	4,029	15,519	462,4	5,49	(87)
Pm	7,39	4,00	15,42	455,8	5,68	--
Sm	7,382	3,974	15,378	451,1	5,48	(88)

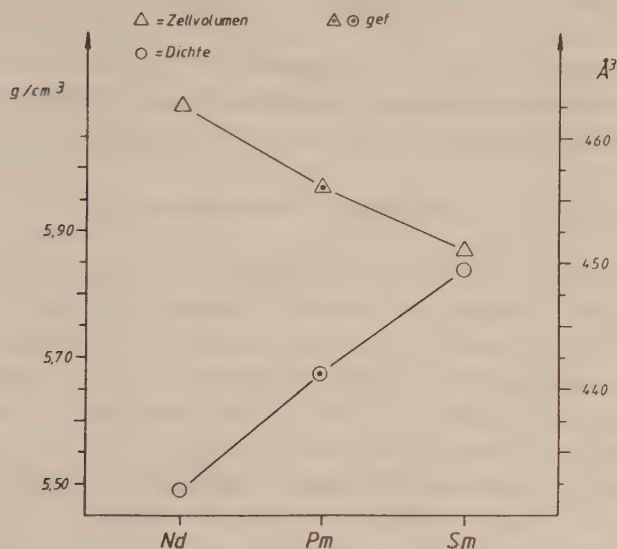


Abb. 34: Röntgenographisch bestimmte Dichten und Zellvolumina der Sesquisulfide α -Ln₂S₃ (Ln = Nd (87), Pm, Sm (88))

In der Struktur der orthorhombischen Lanthanoid-Sesquisulfide treten LnS₈- und LnS₇-Polyeder auf (siehe Abbildung 35). Die LnS₇-Polyeder sind über gemeinsame Kanten miteinander verbunden, die LnS₈-Polyeder besitzen dagegen gemeinsame Flächen (89). Die unter Verwendung der Atompositionen aus Tabelle 35 berechneten Pm-S-Abstände sind in Tabelle 38 zusammengestellt.

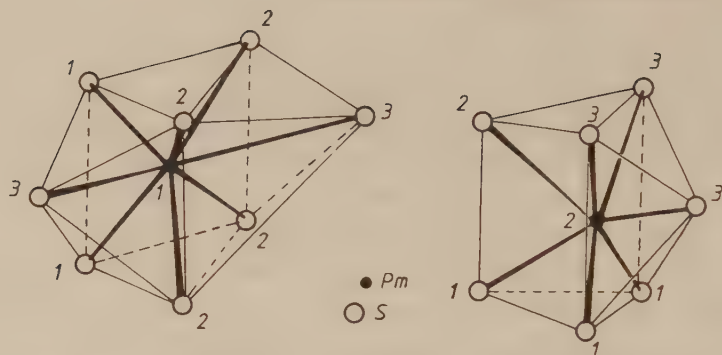


Abb. 35: PmS_8^- und PmS_7^- -Polyeder in der Struktur des $\alpha\text{-Pm}_2\text{S}_3$
 (das Pm -Sesquisulfid kristallisiert mit derselben Struktur
 wie die entsprechenden Verbindungen der Nachbarelemente)

Tabelle 38: Pm-S -Abstände in den PmS_8^- und PmS_7^- -Polyedern

$\text{Pm}(1)$	Abstand $\text{\AA}$	$\text{Pm}(2)$	Abstand $\text{\AA}$
$\text{S}(1)$	2,93 (2x)	$\text{S}(1)$	2,81 (2x)
$\text{S}(2)$	2,79 (2x)	$\text{S}(1)$	2,94
$\text{S}(2)$	2,95 (2x)	$\text{S}(2)$	2,83
$\text{S}(3)$	3,03	$\text{S}(3)$	2,80 (2x)
$\text{S}(3)$	3,07	$\text{S}(3)$	2,96

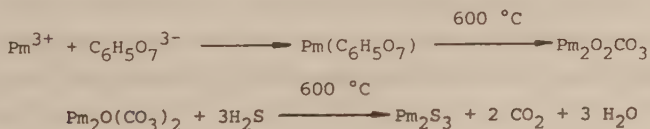
7.1.2 γ -Promethium-Sesquisulfid, γ -Pm₂S₃

Bei dem Versuch, nach Sallavuard und Paris (90) das Promethium-Polysulfid, PmS₂, bei 600 °C über das Oxidcarbonat darzustellen, wurde nicht die gewünschte Verbindung erhalten, sondern die kubische (γ -) Modifikation des Sesquisulfids. Literaturangaben zufolge (85) sollte die γ -Modifikation des Nd₂S₃ und Sm₂S₃ erst bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C beständig sein und bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C nach wenigen Tagen in die α -Modifikation übergehen. Bei Picon (91) hingegen ist die Darstellung der γ -Modifikation aus den Oxiden bei 600 °C mit H₂S beschrieben. Allerdings soll in diesem Fall die γ -Phase noch eine geringe Menge Sauerstoff enthalten, die jedoch, im Gegensatz zur β -Phase, nicht an der Struktur beteiligt ist. Von Grizik und Borodulenko (92) wird ein ähnliches Verhalten der γ -Phase wie bei Picon (91) bestätigt.

7.1.2.1 Darstellung des γ -Pm₂S₃

Eine geringe Menge Pm(OH)₃ (ca. 1mg) wurde in 1 ml Wasser aufgeschlämmt und mit einigen Tropfen einer 10 %igen Zitronensäure-Lösung versetzt. Nach Eindampfen der entstandenen Lösung unter einer IR-Lampe blieb ein glasartiger, violetter Festkörper zurück. Um den Abbau zum amorphen Oxidcarbonat zu erreichen (90), wurde das so erhaltene Citrat zunächst 1/2 Stunde bei 400 °C und danach 1/2 Stunde bei 600 °C in einem Reaktionsrohr (siehe Abschnitt 2.1), unter Verwendung eines Al₂O₃-Schiffchens, erhitzt und anschließend wieder abgekühlt.

Nach gründlichem Spülen der Gasleitungen und des Reaktionsrohres mit Stickstoff wurde H₂S über das Oxidcarbonat geleitet und die Ofentemperatur langsam, in 50 °C-Schritten, innerhalb eines Zeitraumes von vier Stunden von Zimmertemperatur auf 600 °C eingestellt. Die Probe wurde anschließend 2 Stunden bei dieser Temperatur im H₂S-Strom getempert. Das Abkühlen erfolgte ebenfalls im H₂S-Strom.



Analog der α -Modifikation leuchtete das schwarze Reaktionsprodukt sehr intensiv grün. Die Leuchtkraft nahm allerdings auch hier nach kurzer Zeit stark ab.

7.1.2.2 Röntgenographische Untersuchung

Die röntgenographische Untersuchung der präparierten Promethium-Verbindung lieferte ein Röntgendiagramm, welches die gleichen Linienlagen wie die kubische Modifikation der Lanthaniden-Sesquisulfide aufwies (Abb. 36). Mit der nach Analogindizierung erhaltenen Gitterkonstante wurde unter Verwendung der Atompositionen des kubischen Sm_2S_3 (93) für die Promethium-Verbindung eine Intensitätsrechnung durchgeführt. Eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Daten konnte festgestellt werden (vgl. Abb. 36).

Debye-Scherrer-Aufnahmen, die in unregelmäßigen Abständen über einen Zeitraum von 17 Tagen angefertigt wurden, zeigten, daß, entgegen den Ausführungen in Abschnitt 7.1.2, die Kristallstruktur erhalten bleibt. Es erfolgte also keine Umwandlung zur α -Modifikation. Dies steht auch im Einklang mit den Ergebnissen von Grizik und Borodulenko (92), die reversible Phasenumwandlungen bei den Sesquisulfiden nicht immer beobachten konnten.

Aus diesen Erkenntnissen geht hervor, daß es sich bei der hergestellten Promethium-Verbindung tatsächlich um die kubische Modifikation des Sesquisulfids handelt und diese, analog den Nachbarelementen, in einer defekten Th_3P_4 -Struktur kristallisiert (81). Bei 5,33 Formeleinheiten pro Elementarzelle (93) besetzen die Promethium-Atome die Punktlage 12(a) und die Schwefel-Atome die Punktlage 16(c). Unter Verwendung der Atompositionen des γ - Sm_2S_3 errechnen sich die Pm-S-Bindungslängen für die nächsten Schwefelatome zu 2,82 Å (Sm: 2,817 Å) und 3,02 Å (Sm: 3,022 Å). Zu bemerken ist noch, daß die Verbindungen des Typs Ln_3S_4 mit der gleichen Struktur kristallisieren. Allerdings, da diese Verbindungen erst bei sehr hohen Temperaturen (über 1600 °C) aus den Sesquisulfiden darstellbar sind (91), kann es sich bei der hier präparierten Promethium-Verbindung nicht um das Pm_3S_4 handeln.

Die Auswertung der Röntgenaufnahme des $\gamma\text{-Pm}_2\text{S}_3$ ist in Tabelle 39 wiedergegeben. Tabelle 40 und Abbildung 37 zeigen die Gitterdaten der Promethium-Verbindung zusammen mit Literaturwerten.

Tabelle 39: Auswertung der Röntgenaufnahme des $\gamma\text{-Pm}_2\text{S}_3$

Theta	$I_{\text{exp.}}$	$I_{\text{ber.}}$	$d_{\text{exp.}}$	$d_{\text{ber.}}$	h	k	l
12,93	100	100	3,446	3,458	2	1	1
15,00	10	7	2,978	2,995	2	2	0
16,68	90	99	2,687	2,679	3	1	0
18,25	10	**	2,462	2,446	2	2	2
19,90	60	59	2,265	2,264	3	2	1
24,03	40	40	1,893	1,894	4	2	0
25,25	40	26	1,807	1,806	3	3	2
26,50	20	9	1,728	1,729	4	2	2
27,68	30	31	1,660	1,661	5	1	0
				1,661	4	3	1
30,00	10	8	1,542	1,547	5	2	1

Symmetrie: kubisch, Th_3P_4 -Typ

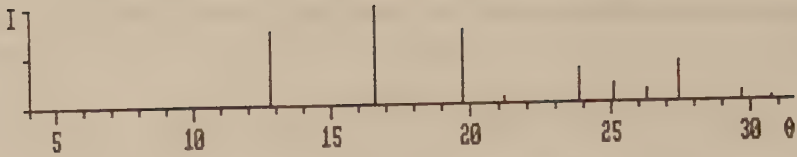
Raumgruppe: $\text{I}\bar{4}3\text{d}$ (Nr. 220)

$a = 8,47 \pm 0,03 \text{ \AA}$ $D_x = 5,68 \text{ g/cm}^3$

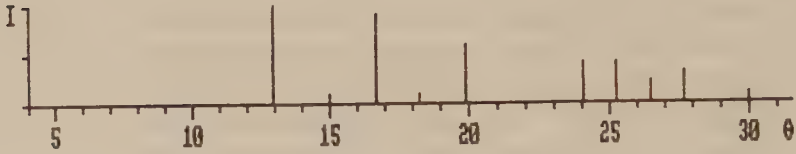
$V = 607,6 \text{ \AA}^3$ $Z = 5,33$

Anhand der Röntgenaufnahmen, die über einen längeren Zeitraum von der gleichen Verbindung angefertigt wurden, sollte der Einfluß der Strahlung auf das Kristallgitter untersucht werden. Die jeweils bestimmten Gitterdaten deuteten auf eine geringe Vergrößerung der Elementarzelle hin, jedoch liegen alle Werte innerhalb eines kleinen Fehlerbereiches von $\pm 0,04 \text{ \AA}$. Selbst der nach 17 Tagen belichtete Röntgenfilm konnte noch gut ausgewertet werden. Die Beobachtungen Scherers (8), der eine Zerstörung des Kristallgitters von Promethium-Verbindungen bereits nach wenigen Stunden beschrieb, konnten nicht bestätigt werden.

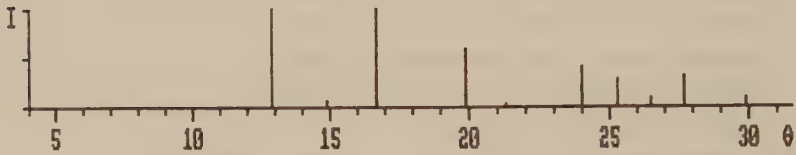
$\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ (94)



$\gamma\text{-Pm}_2\text{S}_3$ exp.



$\gamma\text{-Pm}_2\text{S}_3$ ber.



$\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$ (95)

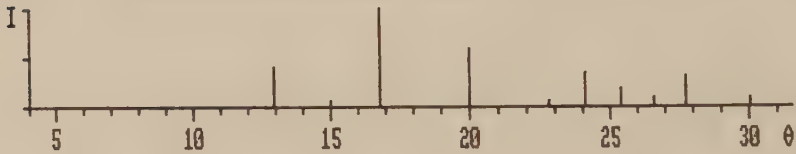


Abb. 36: Vergleich des beobachteten und berechneten Strichdiagramms von $\gamma\text{-Pm}_2\text{S}_3$ mit Literaturdaten

Tabelle 40: Gitterkonstanten der γ -Sesquisulfide, γ -Ln₂S₃

Ln	a Å	V Å ³	D _x g/cm ³	Lit.
Nd	8,525	619,6	5,49	(94)
Pm	8,47	607,6	5,68	--
Sm	8,437	600,6	5,84	(95)

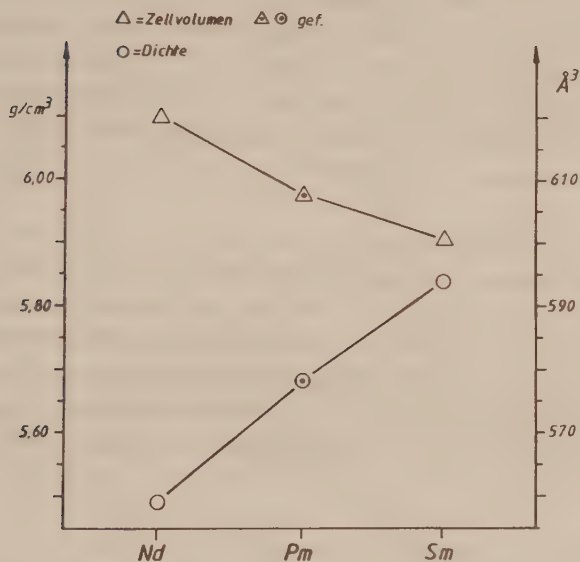


Abb. 37: Röntgenographisch bestimmte Dichten und Zellvolumina der γ -Sesquisulfide von Nd (94), Pm und Sm (95)

7.2 Promethium-Polysulfid, PmS_{2-x}

Die Literaturdaten über die Zusammensetzung und Struktur der Lanthanoid-Polysulfide sind widersprüchlich. Nach Flahaut können die Röntgendiagramme der Polysulfide LnS_2 von Lanthan bis Samarium kubisch indiziert werden (96, 80). Eliseev et al. fanden dagegen nach Einkristalluntersuchungen an NdS_2 tetragonale Symmetrie, Raumgruppe $P4/nmm$ (Nr. 129) (97). Die Zusammensetzung der Einkristalle werden von den Autoren in einer späteren Veröffentlichung als $\text{NdS}_{1,95}$ angegeben (98).

Die Röntgenlinien von polykristallinem NdS_2 zeigen eine Überstruktur, was sich in einer Verdoppelung der a-Achse bemerkbar macht (Raumgruppe $P4b_2$, $Z=8$) (97). Diese überstrukturelle Phase soll in einem Bereich von 63,5 bis 70,0 Atom-% Schwefel existieren und ebenfalls tetragonal kristallisieren. Die Werte für die a- und c-Achse liegen hier allerdings sehr nahe zusammen ($c/a=0,99889$) (97).

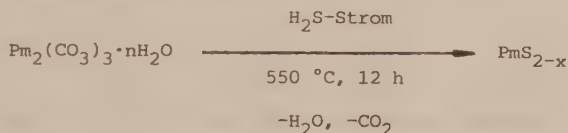
In der Literatur werden noch andere Polysulfide LnS_{2-x} mit $x=0,02-0,30$ beschrieben, die ebenfalls tetragonal oder kubisch kristallisieren und alle in den Röntgendiagrammen sehr ähnliche Linienmuster zeigen (99). Praktisch ließen sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit Polysulfide des Neodyms und des Promethiums durch Reaktion der Carbonate mit H_2S darstellen, welche aufgrund der Linienmuster ihrer Pulveraufnahmen eindeutig zu der eben beschriebenen Verbindungsklasse zu zählen sind.

7.2.1 Darstellung des Promethium-Polysulfids

Unter einer IR-Lampe wurden 2 ml Stammlösung (etwa 2 mg Pm; 2 M HCl-Lösung) bis zur Trockene eingedampft. Das zurückbleibende Chlorid wurde anschließend in 2 ml Wasser aufgenommen und zur Fällung des Carbonats mit einigen Tropfen einer 10 %igen NaHCO_3 -Lösung versetzt. Der ausgefallene hydroxidartige, rosa Niederschlag wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend über CaCl_2 getrocknet.

Zur Umsetzung wurde das Carbonat in einem Al_2O_3 -Schiffchen in das bereits beschriebene Reaktionsrohr gebracht. Nach gründlichem Spülen

der Gasleitungen mit Stickstoff und anschließend mit Schwefelwasserstoff wurde die Probe im H_2S -Strom langsam ($160\text{ }^\circ\text{C/h}$) auf $550\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und anschließend 12 Stunden bei dieser Temperatur weiter mit H_2S behandelt (kürzere Reaktionszeiten führten zu nicht identifizierbaren Produkten oder zum Oxidsulfid). Das Reaktionsprodukt wurde im H_2S -Strom abgekühlt und fiel als schwarzes, feines, im Dunklen sehr stark leuchtendes Pulver an. Die Leuchtkraft nahm auch hier, analog den Sesquisulfiden, nach wenigen Tagen stark ab.



Der Versuch, das Polysulfid über das Citrat nach (90) herzustellen, führte, wie in Abschnitt 7.1.2.1 beschrieben, zur kubischen Modifikation des Sesquisulfids.

7.2.2 Röntgenographische Untersuchung

Die röntgenographische Untersuchung des dargestellten Promethium-Polysulfids führte zu keiner Aussage über die genaue Zusammensetzung der Verbindung. Das erhaltene Röntgendiagramm zeigt jedoch deutlich die Zugehörigkeit zu der Verbindungsklasse der Lanthanoid-Polysulfide (siehe Abbildung 38). Die Promethium-Verbindung konnte eindeutig tetragonal indiziert werden, wobei der Unterschied zwischen der a- und c-Achse größer ist als bei Eliseev et al. (97) für das NdS_2 ($c/a=0,9988$) angegeben (Pm-Polysulfid: $c/a=0,9838$). Bei dem Versuch, das Polysulfid kubisch zu indizieren, konnte nicht allen Reflexen eindeutig ein Index zugeordnet werden bzw. einige Indizes waren mit sehr viel größeren Fehlern behaftet als bei der tetragonalen Indizierung. Die Auswertung der Röntgenaufnahme gibt Tabelle 41 wieder.

Mit Atompositionen des NdS_2 nach (97) (Raumgruppe $\bar{P}4b2$) wurde mit den berechneten Gitterkonstanten der Promethium-Verbindung eine Intensitätsrechnung durchgeführt. Wie in Abbildung 38 zu sehen ist, konnte eine gute Übereinstimmung der berechneten Linienlagen mit den beobach-

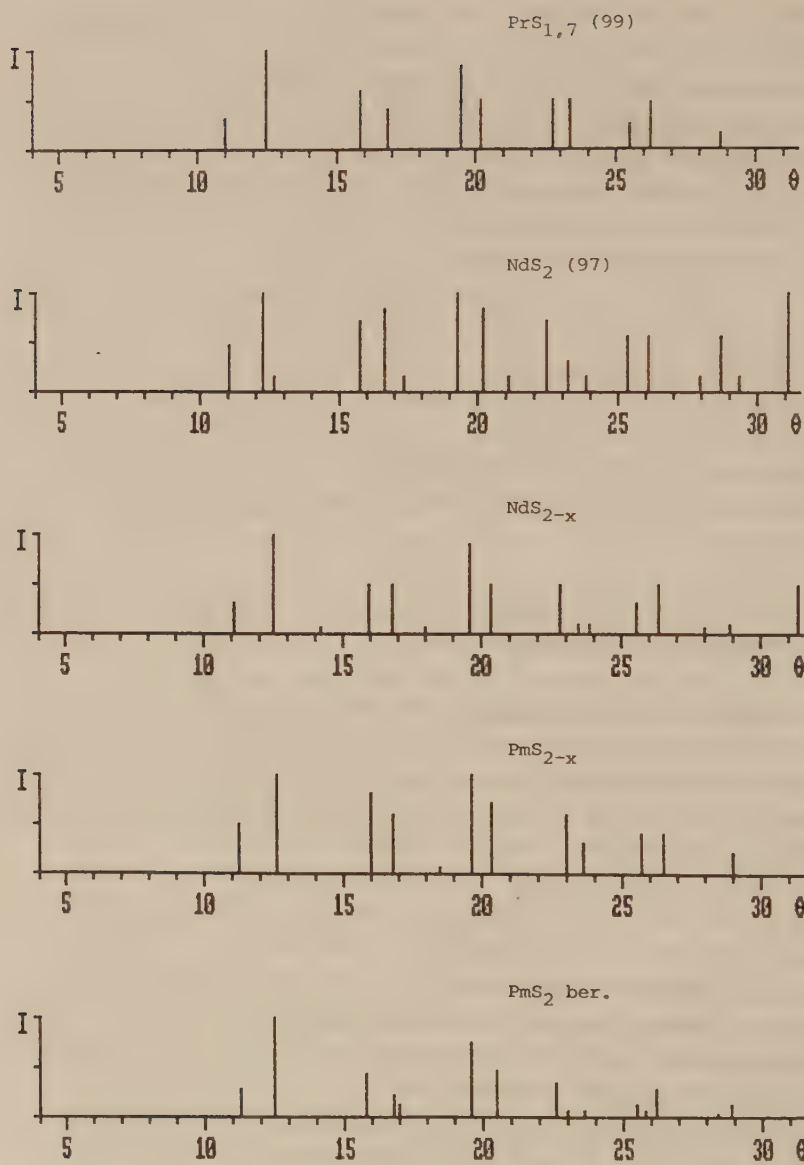


Abb. 38: Strichdiagramme von Polysulfiden verschiedener Zusammensetzung

Tabelle 41: Auswertung der Röntgenaufnahme des Promethium-Polysulfids

Theta	I/I_0	d	$d_{\text{ber.}}$	h	k	l
11,23	50	3,958	3,954	0	0	2
12,58	100	3,539	3,546	1	0	2
15,98	80	2,800	2,815	2	0	2
16,80	60	2,667	2,669	2	2	1
18,50	5	2,429	2,415	3	1	1
19,67	100	2,290	2,304	2	2	2
20,35	70	2,217	2,214	3	0	2
22,98	60	1,975	1,977	0	0	4
23,60	30	1,926	1,930	2	2	3
25,70	40	1,778	1,773	2	0	4
26,48	40	1,729	1,731	2	1	4
28,98	20	1,591	1,596	4	0	3

Symmetrie: tetragonal
 Raumgruppe $P\bar{4}b2$ (Nr. 117)
 $a = 8,02 \pm 0,03 \text{ \AA}$
 $c = 7,89 \pm 0,03 \text{ \AA}$
 $V = 508,5 \text{ \AA}^3$
 $D_x = 5,51 \text{ g/cm}^3$ (für PmS_2)
 $Z = 8$

teten Daten erzielt werden. Bei den Intensitäten sind allerdings Abweichungen zu verzeichnen. Es kann somit angenommen werden, daß es sich um ein Polysulfid handelt, welches eine im Abschnitt 7.2 beschriebene Überstruktur aufweist. Der Versuch einer Intensitätsrechnung mit Daten der tetragonalen Raumgruppe $P4/nmm$ (vgl. Abschnitt 7.2, erster Absatz) lieferte hingegen andere Linienlagen.

Eine gute Übereinstimmung zeigt das Röntgendiagramm des dargestellten Promethium-Polysulfids auch mit den Linienmustern der Praseodym-Polysulfide $\text{PrS}_{1,7}$ und $\text{PrS}_{1,98}$ (99). Allerdings kann das $\text{Pr}_{1,98}$ auch rein kubisch indiziert werden.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß es sich bei der präparierten Promethium-Verbindung um ein Polysulfid der allgemeinen Formel PmS_{2-x} handelt, wobei x einen Wert zwischen 0,3 und 0 einnehmen kann. Die Verbindung kristallisiert den obigen Ergebnissen zufolge wohl tetragonal mit der Raumgruppe $\text{P}\bar{4}\text{b}2$ (Nr. 117) ($Z=8$) (97). Es wären somit zwei, in den Atompositionen unterschiedliche, Schwefelatome in der Struktur zu finden. Das eine Schwefelatom besetzt zusammen mit dem Metallatom die spezielle Punktlage 8(i) und das zweite die Punktlagen 2(a) und 2(c). Tabelle 42 faßt die Gitterkonstanten einiger Lanthanoid-Polysulfide zusammen. Bei den in dieser Arbeit hergestellten Polysulfiden des Neodyms und Promethiums (LnS_{2-x}) sind die jeweiligen Dichten für $x=0$ und $x=0,3$ angegeben.

Tabelle 42: Gitterdaten einiger Lanthanoid-Polysulfide

Verbindung	a Å	c Å	V Å ³	D _x g/cm ³	Lit.
$\text{PrS}_{1,98}$	8,06		523,6	5,17	(99)
$\text{PrS}_{1,7}$	7,98	8,07	513,9	5,05	(99)
NdS_2	8,044	8,034	519,8	5,32	(96)
NdS_{2-x}					
für $x=0$	8,06	7,94	516,2	5,36	--
für $x=0,3$	8,06	7,94	516,2	5,11	--
PmS_{2-x}					
für $x=0$	8,02	7,89	508,5	5,51	--
für $x=0,3$	8,02	7,89	508,5	5,26	--
SmS_2	7,96		504,4	5,66	(96)

7.3 γ -Promethium-Sesquiselenid, γ -Pm₂Se₃

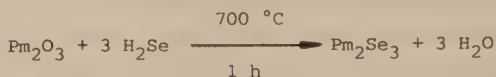
Die ersten Arbeiten zur Darstellung von Lanthanoid-Seleniden wurden 1937 von Klemm und Koczy durchgeführt, die Verbindungen dieses Typs durch Umsetzung von Lanthanoid-Oxiden oder -Chloriden mit Selenwasserstoff erhielten (100). Eine Analogie zu den Lanthanoid-Sulfiden ist offensichtlich, obwohl die Sesquiselenide der Seltenen Erden keine Polymorphie aufweisen. So kristallisieren diese Verbindungen von Lanthan bis Samarium ausschließlich in der kubischen γ -Form und nicht, wie die entsprechenden Sulfide, zusätzlich in einer orthorhombischen Form (101-103).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es möglich, das jeweilige Sesquiselenid von Neodym und Samarium durch Umsetzung der Carbonate sowie der Oxide mit H₂Se und das Sesquiselenid des Promethiums mit H₂Se aus dem Oxid herzustellen. Bei den inaktiven Vorversuchen wurden auch die Reaktionswege über die Chloride (mit H₂Se) und die Selenite (Reduktion mit Wasserstoff nach (74)) eingeschlagen, allerdings ohne Erfolg.

7.3.1 Darstellung

Zur Darstellung des Promethium-Sesquiselenids wurde ca. 1 mg Promethium-Oxid in einem aus einer Graphitelektrode selbst hergestellten Graphitschiffchen in ein Reaktionsrohr aus Quarz (siehe Abschnitt 2.1) gebracht. Der Graphit sollte die Reaktion durch Bildung geringer Mengen CSe₂ begünstigen (104). Die Gewinnung des Selenwasserstoffs erfolgte bei den Vorversuchen zunächst auf die Weise, daß ein zweites Reaktionsrohr, in dem sich ein großes Quarzschiffchen mit elementarem Selen befand, vor dem Rohr mit den Lanthanoid-Oxiden installiert wurde. Der durch Überleiten von Wasserstoff bei 450 °C gebildete Selenwasserstoff wurde dann durch den Wasserstoffstrom in das zweite Reaktionsrohr transportiert. Diese Methode erwies sich allerdings als weniger effektiv (Se-Abscheidung zwischen den Reaktionsrohren), so daß dazu übergegangen wurde, ein mit Selen gefülltes Schiffchen im gleichen Reaktionsrohr direkt vor das Graphitschiffchen mit den Oxiden zu stellen.

Vor Versuchsbeginn wurde die gesamte Apparatur eine Stunde mit Argon und anschließend zwei Stunden mit Wasserstoff gespült, um eine völlig sauerstofffreie Atmosphäre zu gewährleisten. Das Reaktionsrohr wurde dann auf 700 °C erhitzt und die Temperatur eine Stunde lang gehalten. Das Produkt wurde anschließend im Wasserstoffstrom abgekühlt.



Während der Reaktion war die Abscheidung von elementarem Selen in Gasflußrichtung an den kühleren Stellen des Reaktionsrohres zu beobachten. Das dunkelbraune, feinpulvrige Reaktionsprodukt wurde sofort röntgenographisch untersucht.

7.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Das nach der Anfertigung einer Röntgenaufnahme erstellte Strichdiagramm wurde mit Strichdiagrammen der selbst hergestellten γ -Sesquiselenide von Neodym und Samarium sowie dem Diagramm des Nd_2Se_3 aus der Literatur (105) verglichen (siehe Abbildung 39). Das Vorliegen von Isotypie ist deutlich zu erkennen, was als Beweis dienen kann, daß es sich bei der präparierten Verbindung um das Sesquiselenid des Promethiums handelt. Die Lanthanoid-Sesquiselenide sind isomorph mit den Sesquisulfiden (vgl. Strichdiagramme in Abschnitt 7.1.2.2). Das Pm_2Se_3 konnte daraufhin analog indiziert werden; es kristallisiert, ebenso wie das $\gamma\text{-Pm}_2\text{S}_3$, in der Th_3P_4 -Struktur mit 5,33 Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die Auswertung der Röntgenaufnahme ist in Tabelle 43 dargestellt. In Tabelle 44 und Abbildung 40 sind die in dieser Arbeit bestimmten Gitterparameter der Lanthanoid-Sesquiselenide den Literaturwerten gegenübergestellt.

Anhand des $\gamma\text{-Pm}_2\text{Se}_3$ wurde nochmals der Einfluß der radioaktiven Strahlung des ^{147}Pm auf das Kristallgitter untersucht. Die Verbindung wurde innerhalb eines Zeitraumes von sechs Wochen mehrmals, in unregelmäßigen Abständen, geröntgt. Das Linienmuster veränderte sich nicht und die Gitterdaten, die nach der Auswertung der einzelnen Aufnahmen bestimmt

werden konnten, zeigen nur geringe Abweichungen voneinander ($\pm 0,03 \text{ \AA}$). Eine Veränderung des Gitters konnte somit, analog den Untersuchungen am $\gamma\text{-Pm}_2\text{S}_3$, nicht festgestellt werden bzw. der Einfluß der β -Strahlung kann in den ersten Tagen nach Präparation der Promethium-Verbindungen als gering angesehen werden.

Tabelle 43: Auswertung der Röntgenaufnahme des $\gamma\text{-Pm}_2\text{Se}_3$

Theta	I/I_0	d	$d_{\text{ber.}}$	h	k	l
12,30	20	3,619	3,605	2	1	1
16,08	100	2,783	2,792	3	1	0
17,50	5	2,564	2,549	2	2	2
19,08	80	2,358	2,360	3	2	1
23,03	40	1,971	1,974	4	2	0
24,23	30	1,878	1,878	3	3	2
25,33	30	1,802	1,802	4	2	2
26,53	40	1,726	1,732	4	3	1
			1,732	5	1	0
28,53	5	1,614	1,612	5	2	1

Symmetrie: kubisch, Th_3P_4

Raumgruppe: $\text{I}\bar{4}3\text{d}$ (Nr. 220)

$a = 8,83 \pm 0,03 \text{ \AA}$

$V = 688,4 \text{ \AA}^3$

$D_x = 6,83 \text{ g/cm}^3$

$Z = 5,33$

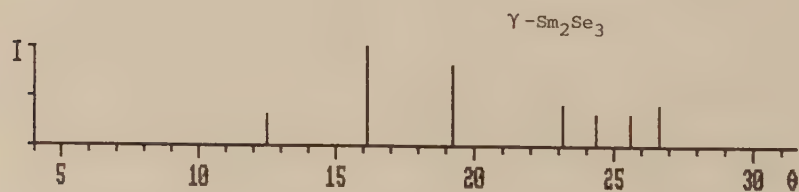
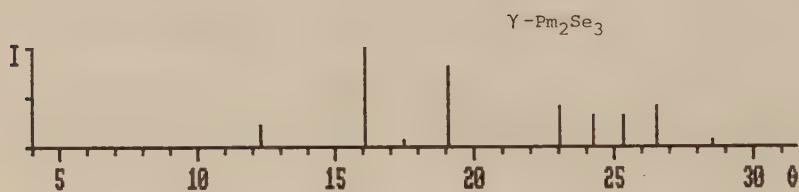
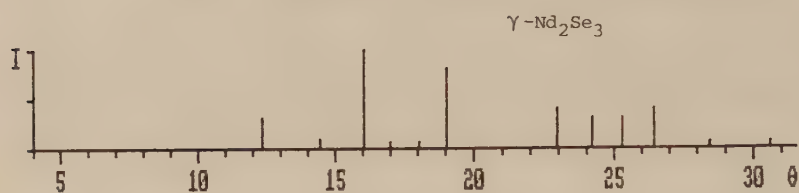
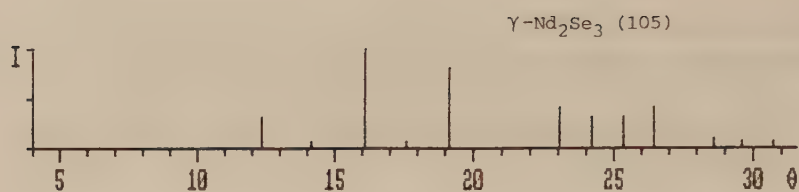


Abb. 39: Vergleich des Strichdiagrammes des $\gamma\text{-Pm}_2\text{Se}_3$ mit den Diagrammen der Sequiselenide von Neodym und Samarium

Tabelle 44: Gitterdaten der Lanthanoid-Sesquiselenide, γ -Ln₂Se₃

Ln	a Å	V Å ³	D _x g/cm ³	Lit.
Nd	8,859	695,3	6,69	(101)
Nd	8,85	693,2	6,71	(103)
Nd	8,83	688,5	6,75	-- *
Pm	8,83	688,5	6,83	--
Sm	8,77	673,5	7,07	-- **
Sm	8,785	678,0	7,02	(101)

Abweichungen für a: * $\pm 0,04$ Å ** $\pm 0,02$ Å

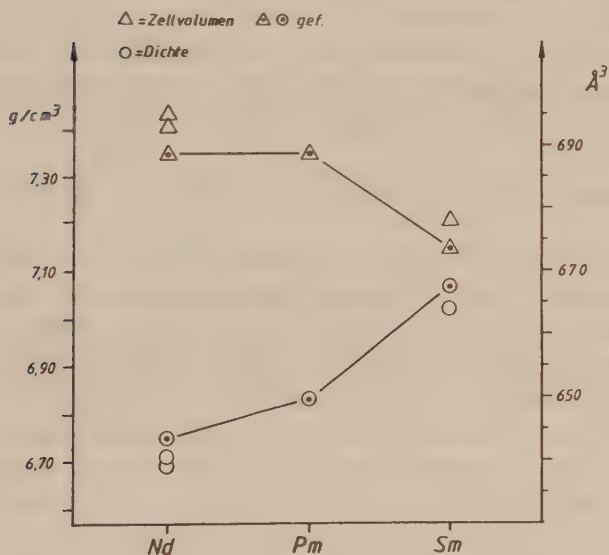


Abb. 40: Röntgenographisch bestimmte Dichten und Zellvolumina der Lanthanoid-Sesquiselenide (Lit.: (101, 103))

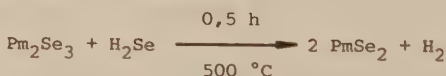
7.4 Promethium-Polyselenid, PmSe_2

Die Lanthanoid-Polyselenide haben, analog den Polysulfiden, Homogenitätsgebiete und Zusammensetzungen LnSe_{2-x} , wobei x einen Wert von 0 bis 0,3 einnehmen kann (106). Über die Kristallstruktur der Polyselenide bestehen in der Literatur unterschiedliche Ansichten. Nach Wang und Steinfink (107) kann eine Unterteilung in zwei unterschiedliche Überstruktur-Typen erfolgen. Die Verbindungen MSe_{2-x} mit $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}$ und Nd kristallisieren tetragonal, die mit den schwereren Lanthanoiden (ab Samarium) orthorhombisch. Die Unterstruktur mit kleineren a -Achsen (vgl. Polysulfide, Abschnitt 7.2) wäre dagegen für alle Lanthanoid-Polyselenide tetragonal und damit identisch mit der LnTe_2 -Struktur (107). Flahaut und Laruelle (80) sowie Benacerraf et al. (108) geben für die Lanthanoid-Polyselenide bis Gadolinium tetragonale Symmetrie an. Mayer (109-111) wiederum indiziert die Polyselenide von Praseodym, Neodym und Samarium orthorhombisch.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Polyselenide von Neodym und Samarium mit H_2Se sowohl über die Carbonate als auch aus den Sesquiseleniden und das PmSe_2 aus dem Pm_2Se_3 hergestellt werden.

7.4.1 Darstellung des Promethium-Polyselenids, PmSe_2

Laut Literatur sollten bei höheren Temperaturen mit H_2Se oder auch nur im Wasserstoffstrom aus den Polyseleniden der Lanthanoide die Sesquiselenide entstehen. Bei niedrigeren Temperaturen sollte die Reaktion im H_2Se -Strom reversibel sein (80). Zur Darstellung des PmSe_2 wurde daher das Pm_2Se_3 (siehe Abschnitt 7.3.1) eingesetzt und eine halbe Stunde bei 500°C in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{Se}/\text{Se}$ -Atmosphäre erhitzt. Es wurde hierbei vorgegangen wie bereits bei der Darstellung des Sesquiselenids (siehe Abschnitt 7.3.1) beschrieben.



Zur röntgenographischen Untersuchung wurde ein Teil des schwarzen Reaktionsproduktes in eine Röntgenkapillare eingeschmolzen.

7.4.2 Röntgenographische Charakterisierung

Der Vergleich der Strichdiagramme der in dieser Arbeit hergestellten Polyselenide von Neodym, Promethium und Samarium zeigt eindeutig das Vorliegen von Isotypie an. Die Linienmuster sind nahezu identisch mit dem Muster des NdSe_2 nach (110) (Strichdiagramme in Abbildung 41) und den Linienmustern der Polysulfide (siehe Abschnitt 7.2.2), woraus die Isomorphie mit den Polyseleniden zu erkennen ist.

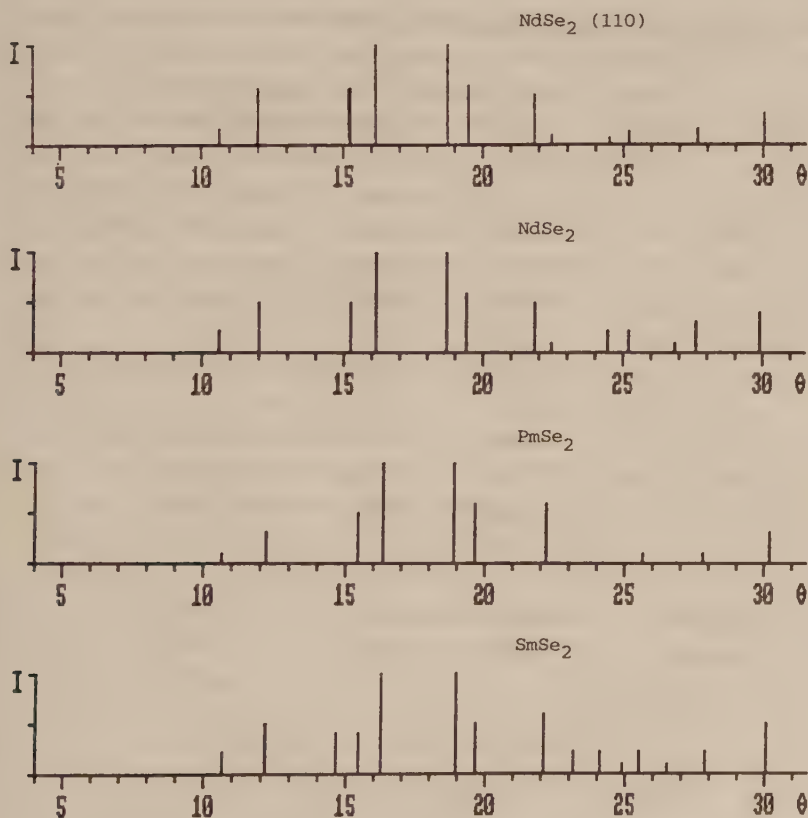


Abb. 41: Strichdiagramme der Polyselenide von Nd, Pm und Sm

Die Polyselenide, die Samarium-Verbindung eingeschlossen, konnten analog den Polysulfiden tetragonal indiziert werden (und nicht orthorhombisch wie von Meyer (109-111) angegeben). Die Beobachtung Wangs und Steinfinks (107), die für die Neodym- und Samarium-Verbindung unterschiedliche Überstrukturen (siehe Abschnitt 7.4) angeben, konnte ebenfalls nicht nachvollzogen werden.

Die Auswertung der Röntgenaufnahme des PmSe_2 ist in Tabelle 45 zu sehen. Tabelle 46 und Abbildung 42 geben einen Überblick über die tetragonalen Gitterdaten einiger Lanthanoid-Polyselenide.

Tabelle 45: Auswertung der Röntgenaufnahme des PmSe_2

Theta	I/I_0	d	$d_{\text{ber.}}$	h	k	l
10,63	10	4,179	4,202	0	0	2
12,20	30	3,648	3,655	2	1	0
15,43	50	2,897	2,890	2	2	0
16,33	100	2,742	2,733	2	2	1
18,92	100	2,377	2,381	2	2	2
19,67	60	2,290	2,311	2	0	3
22,18	60	2,042	2,043	4	0	0
25,65	10	1,781	1,786	4	2	1
27,78	10	1,654	1,651	4	0	3
30,18	30	1,533	1,541	3	2	4

Symmetrie: tetragonal, LaSe_2 -Typ

Raumgruppe: $P4/nmm$ (Nr.129)

$a = 8,17 \pm 0,02 \text{ \AA}$

$c = 8,40 \pm 0,02 \text{ \AA}$

$V = 560,7 \text{ \AA}^3$

$D_x = 7,22 \text{ g/cm}^3$

$Z = 8$

Tabelle 46: Tetragonale Gitterdaten einiger Lanthanoid-Polyselenide,
 LnSe_2 (Ln = Nd, Pm, Sm)

Ln	a Å	c Å	V Å ³	D _x g/cm ³	Lit.
Nd	8,28	8,41	576,6		(108)*
Nd	8,353	8,433	588,4	6,82	(112)
Nd	8,33	8,41	583,6	6,88	(108)
Nd	8,30	8,40	578,7	6,93	--- **
Nd	8,273	8,330	570,1	7,04	(107)
Pm	8,17	8,40	560,7	7,22	---
Sm	8,19	8,32	558,1	7,34	--- ***
Sm	8,323	8,383	580,7	7,20	(112)
Sm	8,16	8,36	556,7	6,98	(108)*

* LnSe_{2-x} ; Abweichungen für a und c: ** $\pm 0,01$ Å *** $\pm 0,02$ Å

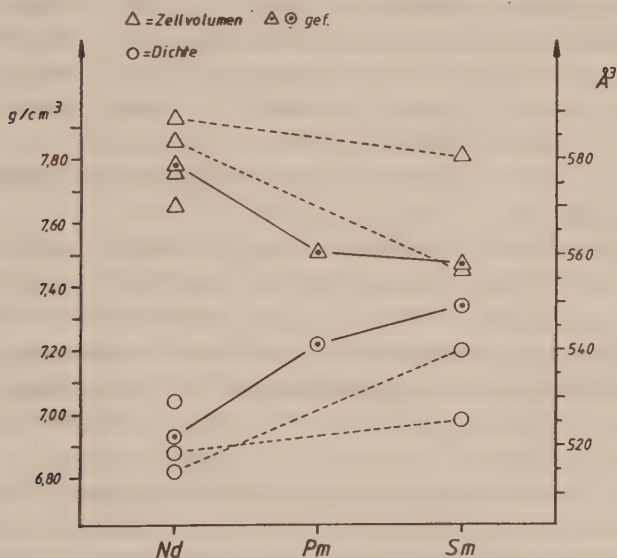


Abb. 42: Röntgenographisch bestimmte Dichten und Zellvolumina der Lanthanoid-Polyselenide, LnSe_2 (Lit.: 107, 108, 112)

7.5 Versuche zur Darstellung von Lanthanoid-Telluriden

Obwohl die direkte Umsetzung der Lanthanoiden-Metalle mit elementarem Tellur die allgemein übliche Methode zur Darstellung der Telluride ist (80), wurde versucht, diese Verbindungen auf anderem Wege zu gewinnen. Der Grund hierfür war, daß in unserem Laboratorium zur Zeit keine geeignete Apparatur zur Darstellung des Promethium-Metalls zur Verfügung steht und die Entwicklung einer neuen Apparatur den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Die Methode nach Weigel (16) ist nur zur Gewinnung sehr kleiner Mengen metallischen Promethiums geeignet und hat außerdem den Nachteil, daß das Metall an einer Tantal-Spirale haftet.

Zunächst wurde versucht, Telluride des Neodyms und des Samariums in ähnlicher Weise darzustellen, wie die Sulfide und Selenide. Die Umsetzung der Carbonate mit Tellurdampf und Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen führte nur zu den Oxidtelluriden. Ein mit elementarem Tellur gefülltes Quarzschiffchen wurde dabei in einem Reaktionsrohr direkt vor die Graphitschiffchen mit den Carbonaten gestellt und der gebildete Tellurdampf wurde durch den Wasserstoff über die Probe transportiert. Wurden die Chloride als Ausgangssubstanzen verwendet, so wurden schwarze Produkte erhalten, die gut auszuwertende, aber nicht reproduzierbare Röntgenaufnahmen lieferten. Eine Identifizierung der Substanzen mit Hilfe von Literaturdaten bekannter und charakterisierter Telluride war nicht möglich.

Die Reduktion von Lanthanoid-Telluriten mit Wasserstoff sollte ebenfalls zu Telluriden führen (80, 113). Wurden nun die Tellurite von Neodym und Samarium (siehe Abschnitt 6.3) bei verschiedenen Temperaturen im Wasserstoffstrom erhitzt, so bildeten sich die Oxidtelluride. Bei der Verwendung eines Tellurdampf-Wasserstoff-Gemisches (s. o.) entstanden bei der Reduktion röntgenographisch nicht identifizierbare Produkte.

Es konnte nun gefolgert werden, daß die Darstellung der Lanthanoid-Telluride durch Umsetzung der Elemente erfolgen muß. Die Versuche zur Darstellung von Verbindungen dieses Typs auf anderem Wege wurden daraufhin eingestellt.

8. Oxidchalkogenide des Promethiums

Im Rahmen dieser Arbeit wurden als letzte Gruppe der Verbindungen des Promethiums mit Elementen der sechsten Hauptgruppe die Oxidchalkogenide, $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{X}$ mit $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ und Te , präpariert und röntgenographisch charakterisiert.

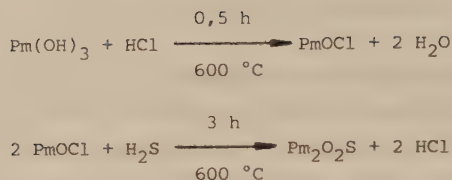
8.1 Promethium-Oxidsulfid, $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{S}$

Zur Darstellung der Lanthanoid-Oxidsulfide werden in der Literatur verschiedene Reaktionswege mit mehr oder weniger guten Ausbeuten angegeben (Übersicht in (114)). Die allgemeingebräuchliche Methode mit den besten Ergebnissen stellt die Reaktion der Lanthanoid-Oxide mit den Sesquisulfiden dar. In der vorliegenden Arbeit wurde allerdings eine in der Literatur noch nicht beschriebene Technik gewählt, die von der Umsetzung der Oxidchloride mit H_2S ausgeht. Diese Methode erschien, nach den Vorversuchen mit den nicht radioaktiven Nachbar-elementen Neodym und Samarium, für die Präparation des $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{S}$ im Mikromaßstab vernünftiger, zumal hierbei auf die sonst notwendige Vakuumtechnik verzichtet werden konnte.

8.1.1 Präparation des $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{S}$

Das für die Darstellung des $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{S}$ eingesetzte PmOCl wurde durch Umsetzung von etwa 1 mg getrocknetem $\text{Pm}(\text{OH})_3$ mit feuchtem HCl bei 600°C in einem Reaktionsrohr aus Quarz hergestellt. Diese Methode zur Darstellung des Ausgangsproduktes wurde in den Vorversuchen mit Neodym und Samarium erprobt, so daß bei der Promethium-Verbindung auf eine weitere Untersuchung verzichtet wurde. Außerdem ist bei Wishnevsky (17) diese Reaktion eingehend beschrieben. Die Bildung des wasserfreien Trichlorids würde nur mit trockenem Chlorwasserstoff gelingen.

Die weitere Umsetzung konnte in ein und derselben Apparatur durchgeführt werden. Nach Abkühlen des Oxidchlorids und anschließendem Vertreiben des noch in der Apparatur befindlichen Chlorwasserstoffs mit N_2 wurde die Probe drei Stunden im H_2S -Strom bei 600°C erhitzt.



Das Endprodukt war grau-grün und konnte röntgenographisch als $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{S}$ identifiziert werden.

8.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Das $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{S}$ ist isotyp mit den Oxidsulfiden des Neodyms und des Samariums (Strichdiagramme in Abbildung 43) und konnte in Analogie zu den Literaturangaben (115, 116) hexagonal indiziert werden. Zur Überprüfung der Indizierung wurde eine Intensitätsrechnung unter Verwendung der Atompositionen des $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ nach Zachariasen (117) durchgeführt. Die Gegenüberstellung des theoretischen und des ermittelten Strichdiagrammes zeigt gute Übereinstimmung; die Promethiumverbindung sollte demnach, ebenso wie die übrigen Lanthanoid-Oxidsulfide, mit der Raumgruppe $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ (Nr. 164), $Z=1$, kristallisieren. Die Auswertung der Röntgenaufnahme ist in Tabelle 47 wiedergegeben.

Analog der Cer-Verbindung (117) sollte das Pm-Atom an vier Sauerstoff- und drei Schwefelatomen gebunden sein. Mit Hilfe der Atompositionen des $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ und den ermittelten Gitterkonstanten konnten folgende Atomabstände berechnet werden:

$$\text{Pm-O} = 2,35 \text{ \AA} \qquad \text{Pm-S} = 2,98 \text{ \AA}$$

Die Elementarzelle der Lanthanoid-Oxidsulfide nach Rossat-Mignod et al. (118) ist in Abbildung 44 dargestellt. Die Struktur steht in sehr enger Beziehung zur Struktur der hexagonalen Lanthanoid-Oxide, d. h. die $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ -Struktur wird aus der Ln_2O_3 -Struktur durch Ersatz eines Sauerstoffatoms durch ein Schwefelatom abgeleitet (117).

Vergleichende Gitterdaten der Oxidsulfide von Nd, Pm und Sm sind in Tabelle 48 und Abbildung 45 zusammengestellt. Die Gitterdaten der in dieser Arbeit hergestellten Neodym- und Samariumverbindungen wurden mit einem einfachen Programm (22) durch Analogindizierung ermittelt.

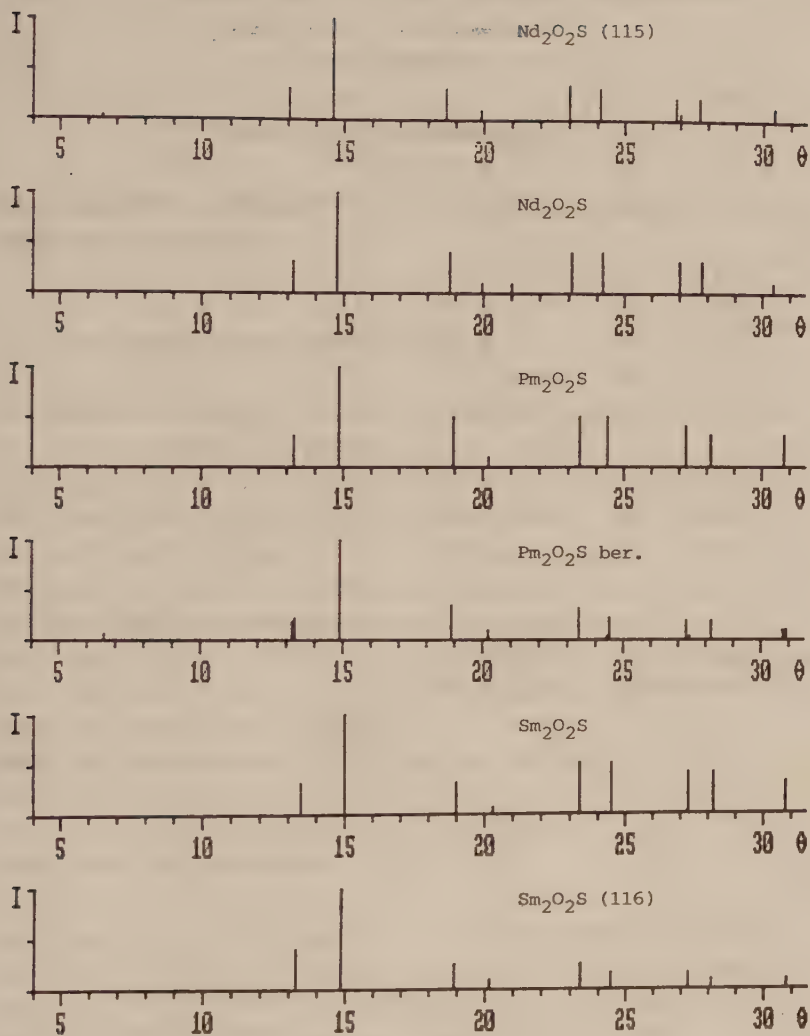


Abb. 43: Vergleich der Strichdiagramme der Oxidsulfide von Neodym, Promethium und Samarium

Tabelle 47: Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{S}$

Theta	$I_{\text{exp.}}$	$I_{\text{ber.}}$	d	$d_{\text{ber.}}$	h	k	l
		7	- - -	6,697	0	0	1
13,25	30	19	3,363	3,366	1	0	0
		20	- - -	3,349	0	0	2
14,87	100	100	3,004	3,008	1	0	1
18,95	50	34	2,374	2,374	1	0	2
20,20	10	9	2,233	2,232	0	0	3
23,40	50	32	1,941	1,943	1	1	0
24,40	50	2	1,866	1,866	1	1	1
		20	- - -	1,861	0	1	3
27,25	40	20	1,684	1,681	1	1	2
28,15	30	17	1,634	1,632	2	0	1
30,80	30	8	1,506	1,504	2	0	2
		9	- - -	1,499	1	0	4

Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ (Nr. 164)

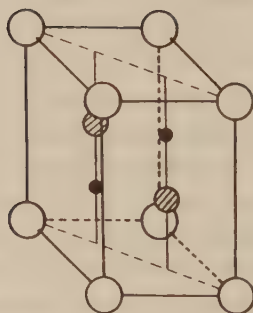
$a = 3,89 \pm 0,01 \text{ \AA}$

$V = 87,8 \text{ \AA}^3$

$c = 6,70 \pm 0,01 \text{ \AA}$

$D_x = 6,77 \text{ g/cm}^3$

$Z = 1$



 O
 S
 Ln

Abb. 44: Elementarzelle der Lanthanoid-Oxid-sulfide nach (118)

Tabelle 48: Gitterdaten der Lanthanoid-Oxidsulfide, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$

Ln	a	c	V	D_x	Lit.
	Å	Å	Å ³	g/cm ³	
Nd	3,946	6,790	91,6	6,40	(115)
Nd	3,9479	6,793	91,7	6,38	(119)
Nd	3,95	6,79	91,7	6,38	---
Pm	3,89	6,70	87,8	6,77	---
Sm	3,89	6,72	88,1	6,87	---
Sm	3,9005	6,723	88,6	6,84	(119)
Sm	3,893	6,717	88,2	6,87	(115)

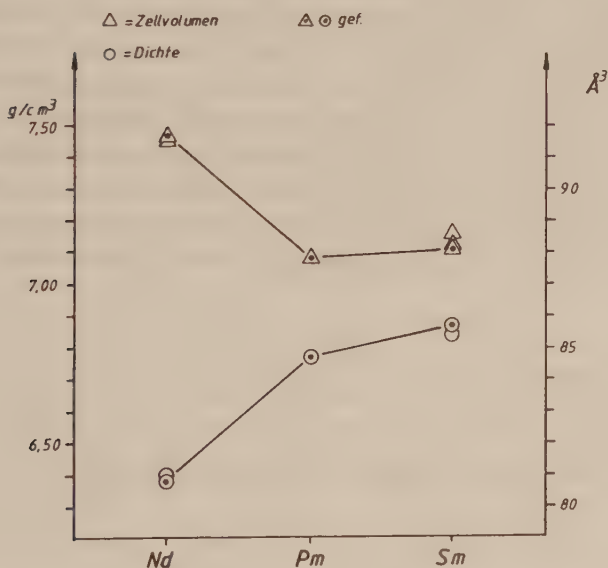


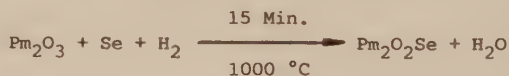
Abb. 45: Röntgenographisch bestimmte Dichten und Zellvolumina der Lanthanoid-Oxidsulfide $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (Ln = Nd, Pm, Sm)
 (Lit.: (117), (121))

8.2 Promethium-Oxidselenid, $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Se}$

Analog zu den Lanthanoid-Oxidsulfiden können die Oxidselenide durch Umsetzung der Oxide mit Selenwasserstoff oder den entsprechenden Sesquioxiden hergestellt werden (120, 121). In der vorliegenden Arbeit wurde der Weg über das Oxid gewählt und nicht, wie bei den Oxidsulfiden, über das Oxidchlorid. Diese Methode führte bei den Vorversuchen mit Neodym und Samarium zu befriedigenden Ergebnissen.

8.2.1 Darstellung

Zur Darstellung des $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Se}$ wurde ca. 1 mg Pm_2O_3 in einem Quarzschiffchen in ein Reaktionsrohr aus Quarz gebracht. Ein zweites, mit elementarem Selen gefülltes Quarzschiffchen wurde direkt davor gestellt. Nach gründlichem Spülen der Gasleitungen und des Rohres mit Argon wurde Wasserstoff über die Probe geleitet und das Rohr sehr schnell mit Hilfe eines trafogesteuerten Quarzofens auf 1000 °C erhitzt. Das elementare Selen verdampfte dabei sehr rasch und wurde durch den Wasserstoffstrom über das Oxid transportiert. Aufgrund des raschen Verdampfens und der damit verbundenen kurzen Verweilzeit des Selens im Probenraum konnte die Reaktion nicht bis zur Bildung des Selenids fortschreiten, sondern blieb auf der Stufe des Oxidselenids stehen. Die Probe wurde schließlich noch 15 Minuten im Wasserstoffstrom bei 1000 °C getempert.



Das graue Reaktionsprodukt wurde anschließend röntgenographisch untersucht.

8.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Lanthanoid-Oxidselenide sind isomorph mit den Oxidsulfiden (120, 121). Ein Vergleich der Strichdiagramme der hergestellten Oxidselenide von Neodym, Promethium und Samarium mit dem $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{S}$ verdeutlicht diese Tatsache (Abbildung 46); die Verbindungen konnten daraufhin hexagonal indiziert werden. Die Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Se}$ ist in Tabelle 49 wiedergegeben. Zusätzlich wurde für das $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Se}$ ein theoretisches Strichdiagramm erstellt, wozu die von Eick angegebenen, für die Lanthanoid-Oxidselenide allgemeingültigen Atompositionen verwendet wurden (120):

Ln (1/3;2/3;0,29)

O (1/3;2/3;0,62)

Se (0;0;0)

Das theoretische Strichdiagramm zeigt dasselbe Linienmuster wie das experimentell bestimmte (Abbildung 46), jedoch sind gewisse Abweichungen in den Linienlagen festzustellen, wofür keine Erklärung gegeben werden kann. Die Unterschiede in den Intensitäten sind sicher auf die visuelle Auswertung des Röntgenfilms zurückzuführen.

Die Struktur der Oxidselenide kann, ebenso wie die der Oxidsulfide, von der Struktur der hexagonalen Lanthanoid-Oxide abgeleitet werden (vgl. Abschnitt 8.1.2). Mit Hilfe der oben angegebenen Atompositionen ergeben sich folgende Atomabstände:

$\text{Pm-O} = 2,37 \text{ \AA}$

$\text{Pm-Se} = 3,07 \text{ \AA}$

Vergleichende Gitterdaten für Oxidselenide des Neodyms, Promethiums und Samariums sind in Tabelle 50 und Abbildung 47 dargestellt.

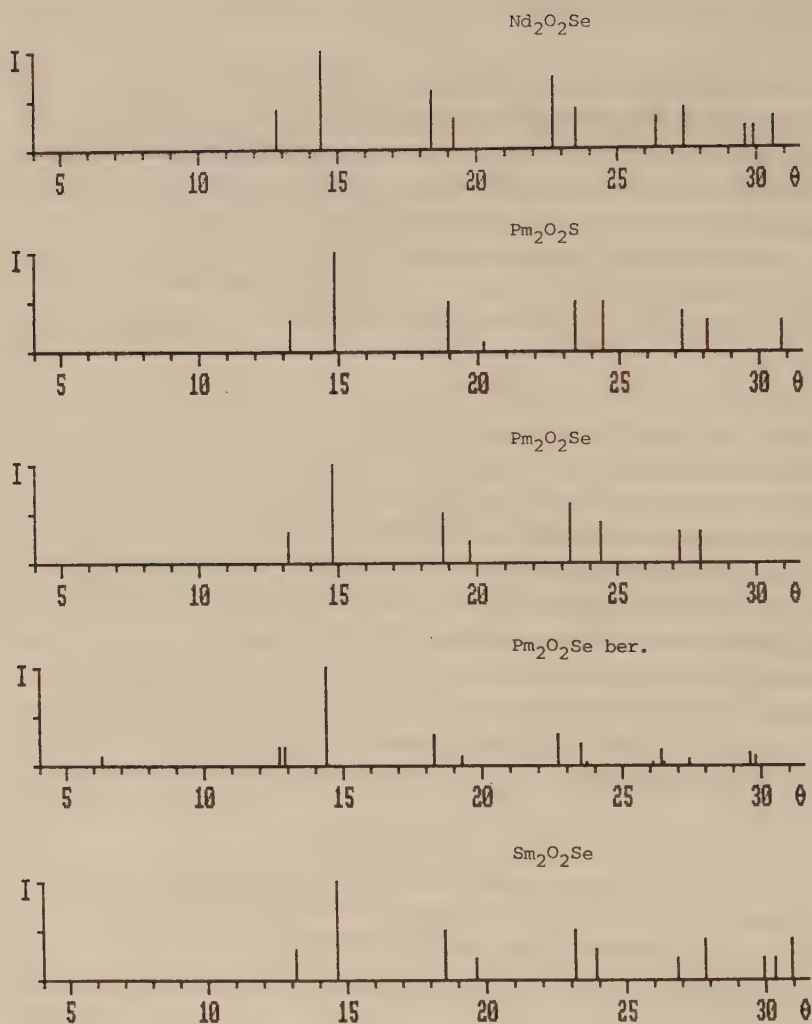


Abb. 46: Strichdiagramme der Lanthanoid-Oxid-selenide im Vergleich mit dem Diagramm des Pm_2O_2S

Tabelle 49: Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Se}$

Theta	I/I ₀	d	d _{ber.}	h	k	l
13,20	30	3,376	3,364	1	0	0
14,78	100	3,022	3,046	1	0	1
18,78	50	2,395	2,455	1	0	2
19,73	20	2,284	2,393	0	0	3
23,28	60	1,951	1,942	1	1	0
24,38	40	1,868	1,875	1	1	1
27,25	30	1,684	1,682	2	0	0
28,00	30	1,642	1,638	2	0	1

Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ (Nr. 164)

$a = 3,88 \pm 0,02 \text{ \AA}$

$c = 7,18 \pm 0,03 \text{ \AA}$

$v = 93,8 \text{ \AA}^3$

$D_x = 7,17 \text{ g/cm}^3$

$Z = 1$

Tabelle 50: Gitterdaten der Lanthanoid-Oxidselenide, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Se}$

Ln	a	c	V	D_x	Lit.
	Å	Å	Å ³	g/cm ³	
Nd	3,978	6,991	95,8	6,92	(121)
Nd	3,975	6,985	95,2	6,95	(120)
Nd	3,99	7,00	96,3	6,89	---*
Pm	3,88	7,18	93,8	7,17	---
Sm	3,93	6,91	92,3	7,40	---*
Sm	3,928	6,919	92,5	7,39	(121)
Sm	3,916	6,912	91,5	7,46	(120)

* Abweichungen für a bzw. c: $\pm 0,01$ bzw. $\pm 0,02$ Å

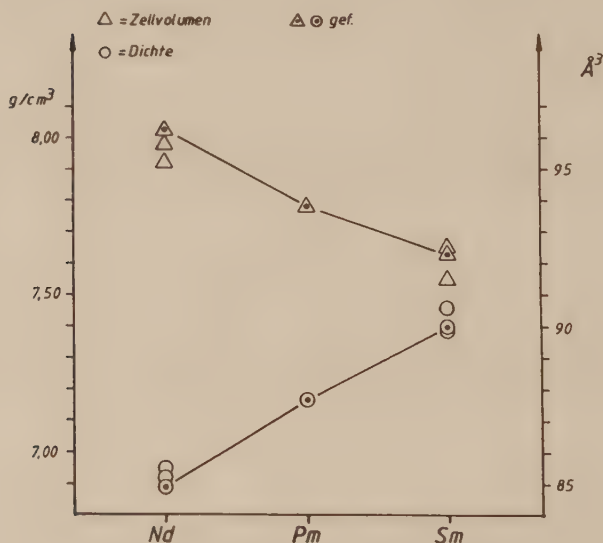


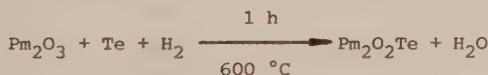
Abb. 47: Röntgenographisch bestimmte Dichten und Zellvolumina der Oxidselenide von Nd, Pm und Sm (Lit.: (120,121))

8.3 Promethium-Oxidtellurid, $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Te}$

Die einfachste Darstellung der Oxidtelluride der leichteren Lanthanoide (bis Dysprosium) stellt die Umsetzung des entsprechenden Oxids mit Wasserstoff und Tellurdampf bei Temperaturen zwischen 500 und 1000 °C dar (122). Die Präparation der Vergleichsverbindungen und der Promethium-Verbindung erfolgte nach dieser Methode.

8.3.1 Präparation des $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Te}$

Etwa 1 mg Promethium-Oxid wurde in ein Al_2O_3 -Schiffchen gefüllt, das in die Mitte eines Reaktionsrohres aus Quarz plaziert wurde. Elementares Tellur, das sich in einem zweiten Schiffchen vor der Probe befand, verdampfte bei der eingestellten Reaktionstemperatur von 600 °C und wurde mit Wasserstoff über die Probe transportiert. Der Wasserstoff diente hier nicht nur als Trägergas für das gasförmige Tellur, sondern beförderte gleichzeitig das bei der Reaktion entstandene Wasser aus der Reaktionszone. Die Reaktionszeit von einer Stunde genügte zur Umsetzung.



Das Reaktionsprodukt war oliv-grün.

8.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Im Gegensatz zu den hexagonalen Oxidsulfiden und -seleniden der Seltenen Erden kristallisieren die Verbindungen $\text{M}_2\text{O}_2\text{Te}$ mit $\text{M} = \text{La-Dy}$ tetragonal, die übrigen orthorhombisch. Durch Vergleich des erstellten Strichdiagrammes mit Diagrammen der Neodym- (123) und der Samarium-Verbindung konnte die dargestellte Promethium-Verbindung eindeutig als $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Te}$ identifiziert (Abbildung 48) und tetragonal indiziert werden. Die Auswertung der Röntgenaufnahme ist in Tabelle 51 wiedergegeben. Von Kent und Eick (122) sind Gitterdaten für Lanthanoid-Oxidtelluride mit weitaus kleineren c-Achsen angegeben als bei Racciah et al. für das $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$ (Einkristallaufnahme; (123)). Diese Tatsache ist allerdings auf

Fehler bei der von Kent und Eick durchgeführten Dichtebestimmung des $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$ zurückzuführen (123). Das $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Te}$ sollte demnach, den Daten in (123) zufolge, in der Raumgruppe $I4/\text{mmm}$ (Nr. 139) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisieren. Mit den von Raccach et al. für das $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$ bestimmten Atompositionen (123) und den ermittelten Gitterdaten des $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Te}$ wurde ein theoretisches Strichdiagramm erstellt. Die Übereinstimmung mit den Linienlagen des beobachteten Röntgendiagrammes (Abbildung 48) ist sehr gut. Die Abweichung bei den Intensitäten rührt sicherlich von der visuellen Auswertung des Röntgenfilms her.

Tabelle 51: Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Te}$

Theta	$I_{\text{exp.}}$	$I_{\text{ber.}}$	d	$d_{\text{ber.}}$	h	k	l
6,95	10	21	6,371	6,405	0	0	2
15,25	100	100	2,931	2,933	1	0	3
15,75	30	47	2,840	2,845	1	1	0
21,20	20	6	2,132	2,135	0	0	6
				2,131	1	1	4
22,40	40	17	2,023	2,018	2	0	0
26,60	30	20	1,722	1,710	1	1	6
27,48	40	37	1,671	1,667	1	0	7

Symmetrie: tetragonal

Raumgruppe: $I4/\text{mmm}$ (Nr. 139)

$a = 4,04 \pm 0,01 \text{ \AA}$

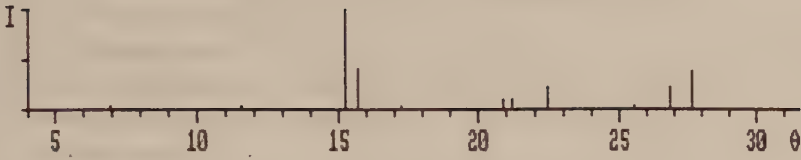
$c = 12,81 \pm 0,04 \text{ \AA}$

$V = 208,7 \text{ \AA}^3$

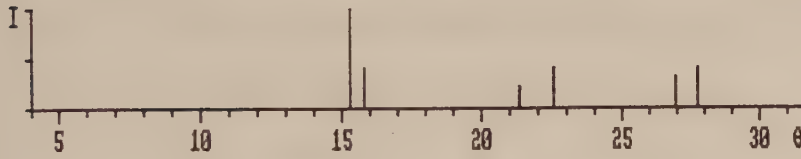
$D_x = 7,22 \text{ g/cm}^3$

$Z = 2$

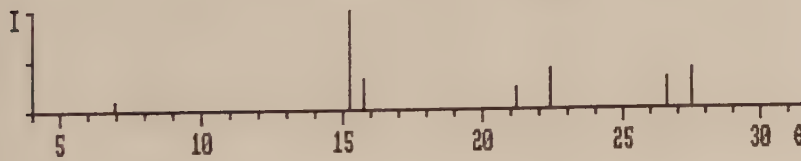
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$ (123)



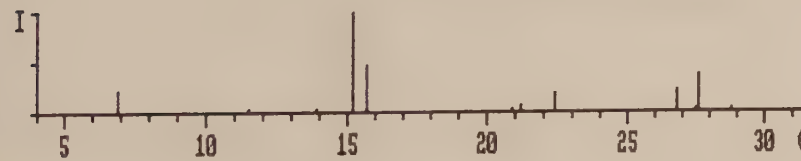
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$



$\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Te}$



$\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Te}$ ber.



$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{Te}$

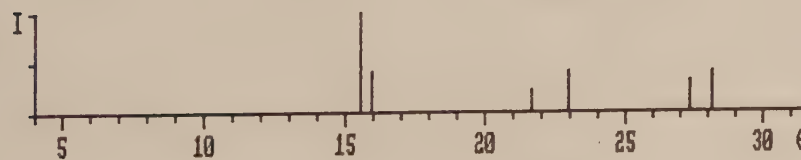


Abbildung 48: Strichdiagramme der Oxidtelluride von Nd (123), Pm und Sm

In Tabelle 52 und Abbildung 49 sind Gitterkonstanten der Oxidtelluride von Neodym, Promethium und Samarium dargestellt. Die ermittelten Gitterdaten der Promethium-Verbindung reihen sich nicht in die Daten der hergestellten Verbindungen der Nachbarelemente ein. Die $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Te}$ -Zelle wäre demnach etwas größer als die $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$ -Zelle. Eine Erklärung für diesen experimentellen Befund kann nicht gegeben werden. Die Verhältnisse der Achsen (c/a) sind jedoch identisch.

Tabelle 52: Gitterdaten der Lanthanoid-Oxidtelluride, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Te}$

Ln	a	c	c/a	V	D_x	Lit.
	Å	Å		Å ³	g/cm ³	
Nd	4,03	12,77	3,17	207,4	7,18	(124)
Nd	4,032	12,80	3,17	208,1	7,15	(123)
Nd	4,02	12,74	3,17	205,6	7,24	---*
Pm	4,04	12,81	3,17	208,7	7,22	---
Sm	3,96	12,57	3,17	197,2	7,74	---**
Sm	4,00	12,61	3,15	201,8	7,58	(126)

Abweichungen für a bzw. c: * $\pm 0,01$ bzw. $\pm 0,03$

** $\pm 0,02$ bzw. $\pm 0,04$

Nach Einkristalluntersuchungen an $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$ ist das Nd-Atom neunfach koordiniert; die Struktur besteht aus Tellur- und Nd_2O_2 -Schichten, die senkrecht zur c-Achse angeordnet sind (123) (siehe Abbildung 50). Die erhaltenen Röntgendaten bestätigen die Annahme, daß die Promethium-Verbindung analog aufgebaut ist. Mit den Atompositionen des $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$ (123) wurden nun für das $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{Te}$ Atomabstände berechnet, die in Tabelle 53 zusammengestellt sind. Die Pm-Atome besetzen die Punktlage 4e (0,0,z), $z=0,341$, die O-Atome die Punktlage 4d (0,1/2,1/4;1/2,0,1/4) und die Te-Atome die Punktlage 2a (0,0,0).

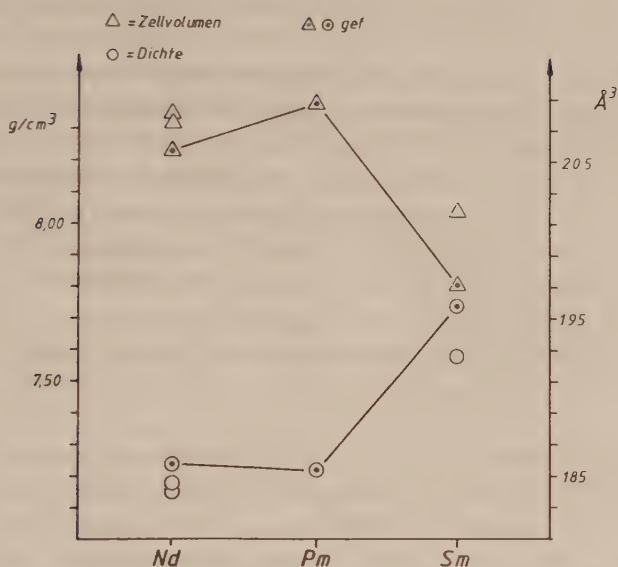


Abb. 49: Röntgenographisch bestimmte Dichten und Zellvolumina der Lanthanoid-Oxidotelluride, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Te}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}$) (Lit.: (123, 124))

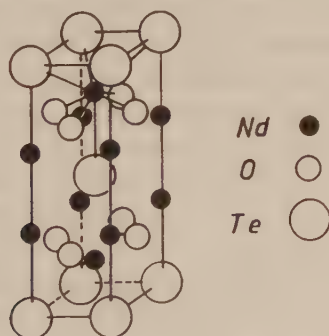


Abb. 50: Elementarzelle des $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$ nach (123)

Tabelle 53: Berechnete Atomabstände in der Struktur des $\text{Pm}_2\text{O}_7\text{Te}$

Bindung	Abstand Å	Bindung	Abstand Å
Pm-O	2,33 (4x)	O-O	2,86 (4x)
Pm-Te	3,51 (4x)		4,04 (4x)
	4,37 (1x)	Te-Te	4,04 (4x)
Pm-Pm	4,07 (1x)	Te-O	3,79 (8x)
	3,69 (4x)		
	4,04 (4x)		

9 Pm_2O_3 - MO_3 -Mischphasen ($M = \text{Mo}, \text{W}, \text{U}$)

Mischphasen zwischen Promethium-Oxid und den Oxiden von Chrom, Molybdän und Wolfram mit der Zusammensetzung $\text{Pm}_2(\text{MO}_4)_3$ ($= \text{Pm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MO}_3$) wurden bereits von Scherer und Weigel hergestellt (8, 15). Diese Verbindungskategorie war von besonderem Interesse, da durch die β -Strahlung des ^{147}Pm die Anregung der K-Energieniveaus der oben genannten Metalle sowie Emission von Bremsstrahlung zu erwarten war. Somit wurde von Scherer erstmals ein Gamma-Spektrum von einer Probe aufgenommen, in der Promethium und das Targetmaterial in ein und derselben chemischen Verbindung vorlagen. Frühere Arbeiten beschäftigten sich nur mit der Untersuchung heterogener Gemische aus Pm-Salz und Targetmaterial (125, 126).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden nun Mischphasen der Zusammensetzung $3\text{Pm}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}_3$ und $\text{Pm}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}_3$ ($M = \text{Mo}, \text{W}, \text{U}$) dargestellt und röntgenographisch charakterisiert. Außerdem wurden von den Wolfram- und Uranverbindungen γ -Spektren aufgenommen, um das Einwirken der β -Strahlung des Promethiums auf diese Elemente zu untersuchen. Die Molybdän-Verbindungen wurden von diesen Untersuchungen ausgeschlossen, da eine halbquantitative Bestimmung der Dosisleistung mit einem Dosisleistungsmeßgerät keine Änderung gegenüber dem reinen Pm_2O_3 ergab. Bei den Wolfram- und Uranverbindungen war eine Erhöhung der Dosisleistung festzustellen. Mit der Herstellung der Pm_2O_3 - UO_3 -Mischphasen existieren nun zwei weitere Verbindungen, an denen neben Promethium noch ein zweites radioaktives Element beteiligt ist. In diesem Zusammenhang war bisher nur das PmPo beschrieben (127).

9.1 Verbindungen des Typs $3\text{Pm}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}_3$ ($= \text{Pm}_6\text{MO}_{12}$) ($M = \text{Mo}, \text{W}, \text{U}$)

Untersuchungen von Lanthanoid-Verbindungen des Typs $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}_3$ ($M = \text{Mo}, \text{W}, \text{U}$) wurden erstmals von Aitken et al. durchgeführt (128). Die Autoren fanden für die Uran-Verbindungen eine durchgehend isomorphe Reihe für $\text{Ln} = \text{Pr}-\text{Lu}$. Die Wolfram- bzw. Molybdän-Verbindungen ab $\text{Ln} = \text{Ho}$ bzw. Er kristallisieren in einer hexagonalen Struktur, die der leichteren Lanthanoide dagegen tetragonal bzw. kubisch (129, 130). Wie bereits in

Abschnitt 5.6.2.2 erwähnt, verhalten sich die Verbindungen des Typs $\text{Ln}_6\text{TeO}_{12}$ ähnlich. Das $\text{Pm}_6\text{MoO}_{12}$ kristallisiert analog dem Promethium-Tellurat $\text{Pm}_6\text{TeO}_{12}$ kubisch in der CaF_2 -Struktur.

9.1.1 Darstellung der Verbindungen $\text{Pm}_6\text{MO}_{12}$ (M = Mo, W, U)

Zur Darstellung der Verbindungen des Typs $3\text{Pm}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}_3$ wurden stöchiometrische Mengen Pm_2O_3 (3,43 mg) und Molybdän(VI)-, Wolfram(VI)- bzw. Uran(VI)-Oxid in einem Mikromörser innig miteinander vermischt und bei hohen Temperaturen in einem Rhodium-Ofen an Luft gesintert. Die Gemische befanden sich dabei in Al_2O_3 -Schiffchen. In Tabelle 54 sind die Reaktionsbedingungen und Farben der Produkte zusammengefaßt.

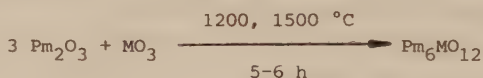


Tabelle 54: Reaktionsbedingungen bei der Darstellung der Mischphasen $\text{Pm}_6\text{MO}_{12}$ (M = Mo, W, U) und Farben der Reaktionsprodukte

M	Mo	W	U
Reaktionstemperatur	1200 °C	1200 °C	1500 °C
Sinterzeiten	5 h	6 h	5 h
Farbe des Produktes	senfgelb	hellrosa	rostbraun

Die Reaktionsprodukte wurden röntgenographisch untersucht. Zusätzlich wurden geringe Mengen der Wolfram- und der Uran-Verbindung zur Aufnahme von γ -Spektren vorbereitet (siehe dazu Abschnitt 9.3).

Im Gegensatz zu WO_3 und MoO_3 mußte das UO_3 selbst hergestellt werden. Hierzu wurden 900 mg Uranyl-Nitrat-Hexahydrat in 8 ml Wasser gelöst und aus der Lösung mit 30 %iger H_2O_2 -Lösung in der Hitze das gelbe Peroxid des Urans gefällt. Nach dem Abzentrifugieren und mehrmaligem Waschen

mit Wasser wurde das Peroxid unter einer IR-Lampe getrocknet und anschließend in einem Simon-Müller-Ofen 1/2 h bei 250 °C und eine weitere 1/2 h bei 320 °C zu UO_3 zersetzt. Das UO_3 fiel als leuchtend orange-rotes Pulver an.

9.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Bestimmung der Gitterdaten und die Indizierung der Verbindungen erfolgten nicht mit dem Programm PULVER, sondern durch Vergleich mit den Literaturdaten der entsprechenden Neodym-Verbindungen. Zur Verfeinerung diente ein einfacheres Programm (22).

9.1.2.1 Röntgenographische Charakterisierung des $\text{Pm}_6\text{MoO}_{12}$

Als Referenzsubstanz zur röntgenographischen Charakterisierung der Promethium-Verbindung diente das $\text{Nd}_6\text{MoO}_{12}$ (130), das auch in Vorversuchen untersucht wurde. Der Vergleich der Strichdiagramme (Abbildung 51) zeigt eindeutig, daß es sich um das Promethium-Molybdat handelt. Die Verbindung konnte kubisch indiziert werden; sie kristallisiert analog dem $\text{Nd}_6\text{MoO}_{12}$ (130) in der CaF_2 -Struktur.

Die Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}_6\text{MoO}_{12}$ ist in Tabelle 55 wiedergegeben. Die Gitterdaten dieser Verbindung sind in Tabelle 56 den Daten des Neodym-Molybdates gegenübergestellt. Über die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle kann keine Aussage gemacht werden, da in der Literatur hierzu Angaben fehlen und es aufgrund der geringen Substanzmengen nicht möglich war, eine Dichtebestimmung durchzuführen.

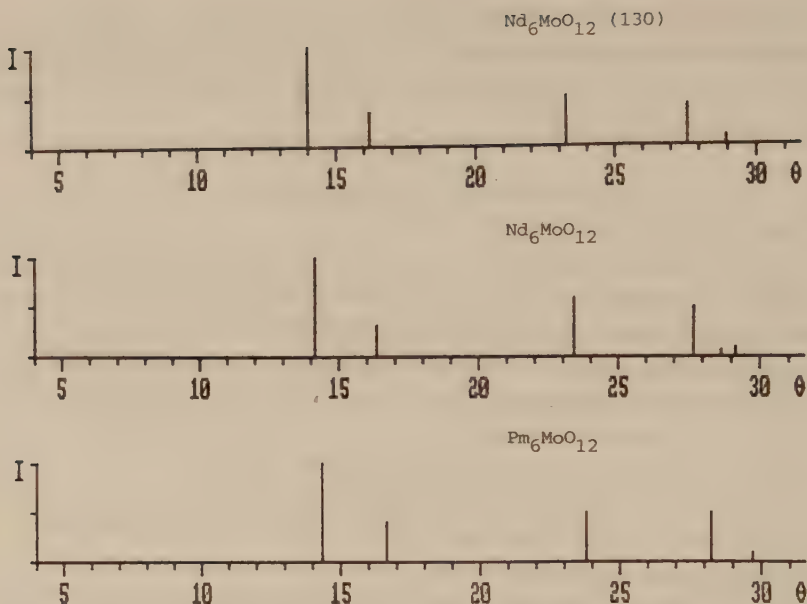


Abb. 51: Strichdiagramme der Molybdate des Typs $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pm}$)

Tabelle 55: Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}_6\text{MoO}_{12}$

Theta	I/I_0	d	$d_{\text{ber.}}$	h	k	l
14,33	100	3,115	3,119	1	1	1
16,63	40	2,694	2,700	2	0	0
23,78	50	1,912	1,909	2	2	2
28,23	50	1,630	1,628	3	1	1
29,70	10	1,556	1,559	2	2	2

Symmetrie: kubisch (CaF_2 -Typ)

Raumgruppe: $\text{Fm}3\text{m}$ (Nr. 225)

$a = 5,40 \text{ \AA}$

$V = 157,5 \text{ \AA}^3$

Tabelle 56: Gitterdaten der Molybdate des Typs $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$ (Ln = Nd, Pm)

Ln	a	V	Lit.
	Å	Å ³	
Nd	5,52	168,2	(130)
Nd	5,53	169,1	---
Pm	5,40	157,5	---

9.1.2.2 Röntgenographische Charakterisierung des $\text{Pm}_6\text{WO}_{12}$

Als Referenzsubstanz zur röntgenographischen Charakterisierung des Promethium-Wolframats, $\text{Pm}_6\text{WO}_{12}$, diente wie beim Molybdat die entsprechende Neodym-Verbindung (129, 131). Die Strichdiagramme der Literaturdaten und der hergestellten Verbindungen sind in Abbildung 52 dargestellt. Die drei in der Literatur angegebenen Doppellinien konnten in den angefertigten Debye-Scherrer-Aufnahmen nur als jeweils eine Linie ausgewertet werden. Die Übereinstimmung der Linienmuster ist jedoch sehr gut.

Trunov et al. (129, 131) indizierten die stärksten Reflexe des Neodym-Wolframats, einer verzerrten CaF_2 -Zelle entsprechend, tetragonal. Die schwachen Linien werden von dieser Arbeitsgruppe einer Überstruktur zugeordnet. Die Promethium-Verbindung und die hergestellte Vergleichsverbindung ($\text{Nd}_6\text{WO}_{12}$) konnten nun analog tetragonal indiziert werden. Die Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}_6\text{WO}_{12}$ ist in Tabelle 57 wiedergegeben, die Gitterdaten zusammen mit den Daten des Neodym- und Samarium-Wolframats in Tabelle 58. Von Trunov et al. werden in (129) und (131) etwas abweichende Daten für die Neodym-Verbindung angegeben.

Tabelle 57: Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}_6\text{WO}_{12}$

Theta	I/I_0	d	$d_{\text{ber.}}$	h	k	l
8,38	5	5,290	5,384	1	0	0
13,13	5	3,394	- - -	-	-	-
14,38	100	3,104	3,119	1	1	1
15,38	5	2,907	- - -	-	-	-
16,58	30	2,702	2,690	2	0	0
23,90	50	1,903	1,902	2	2	0
24,40	5	1,866	- - -	-	-	-
25,13	5	1,815	1,804	2	1	2
26,88	5	1,705	- - -	-	-	-
28,25	50	1,629	1,624	3	1	1
29,60	20	1,561	1,560	2	2	2

Symmetrie: tetragonal

Raumgruppe: ?

 $a = 5,38 \text{ \AA}$ $c = 5,45 \text{ \AA}$ $V = 157,8 \text{ \AA}^3$ Tabelle 58: Gitterdaten der Verbindungen $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ (Ln = Nd, Pm, Sm)

Ln	a $\text{\AA}$	c $\text{\AA}$	V $\text{\AA}^3$	Lit.
Nd	5,470	5,442	162,8	(129)
Nd	5,481	5,453	163,8	(131)
Nd	5,48	5,45	163,7	---
Pm	5,38	5,45	157,8	---
Sm	5,412	5,405	158,3	(129)

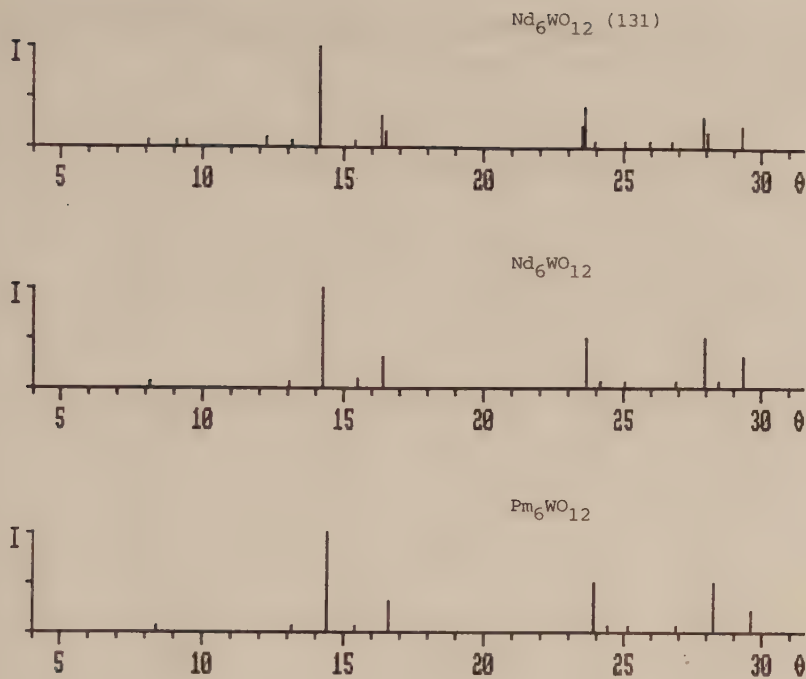


Abb. 52: Strichdiagramme der Verbindungen $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pm}$)

9.1.2.3 Röntgenographische Charakterisierung des $\text{Pm}_6\text{UO}_{12}$

Der Vergleich des von $\text{Pm}_6\text{UO}_{12}$ erstellten Strichdiagrammes mit den Diagrammen der Verbindungen der Nachbarelemente aus der Literatur (132, 133) und den Daten der in den Vorversuchen hergestellten Neodym-Verbindung zeigt eindeutig das Vorliegen von Isotypie (Abbildung 53). Aitken et al. (128, 132, 133) geben für die Verbindungen $\text{Ln}_6\text{UO}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Lu}$) rhomboedrische Struktur mit hexagonalen Gitterkonstanten an. Auf dieser Basis konnte die Promethium-Verbindung hexagonal indiziert werden (siehe Tabelle 59) und ihr ist, mit 3 Formeleinheiten pro Elementarzelle, die Raumgruppe $R\bar{3}$ zuzuschreiben.

Tabelle 60 und Abbildung 54 fassen die Gitterdaten der Verbindungen $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ (Ln = Nd, Pm und Sm) zusammen.

Tabelle 59: Auswertung der Röntgenaufnahme des $\text{Pm}_6\text{UO}_{12}$

Theta	I/I ₀	d	d _{ber.}	h	k	l
8,25	10	5,372	- - -	-	-	-
12,75	10	3,493	- - -	-	-	-
13,85	10	3,220	3,185	0	0	3
14,25	100	3,132	3,137	2	1	1
15,25	10	2,931	2,930	3	0	0
16,40	40	2,730	2,727	1	2	2
19,25	5	2,338	2,362	1	3	1
20,95	5	2,156	2,156	3	0	3
23,25	30	1,953	1,939	2	1	4
23,75	30	1,914	1,918	4	1	0
27,75	5	1,656	1,656	1	2	5
28,03	40	1,640	1,636	2	4	1
29,45	10	1,568	1,569	4	2	2

Symmetrie: hexagonal

Raumgruppe: $R\bar{3}$ (Nr. 148)

a = 10,15 Å

c = 9,55 Å

V = 852,1 Å³

D_x = 7,69 g/cm³

Z = 3

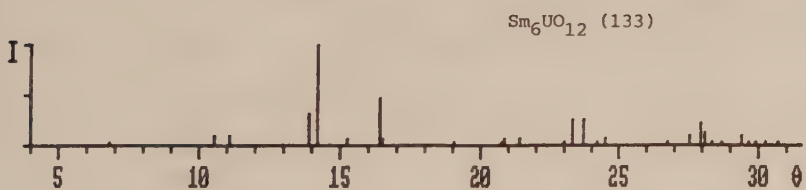
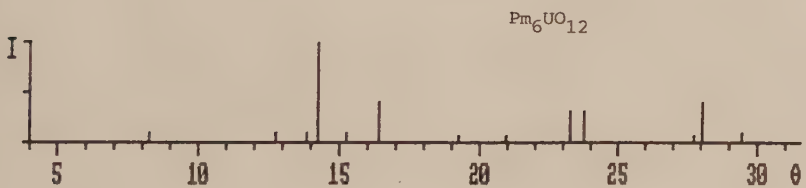
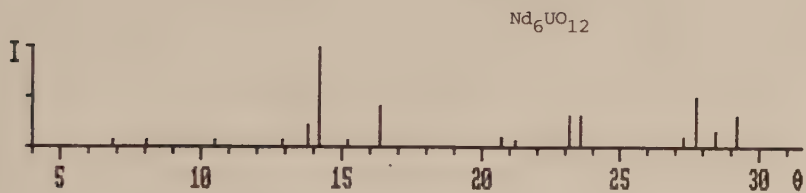
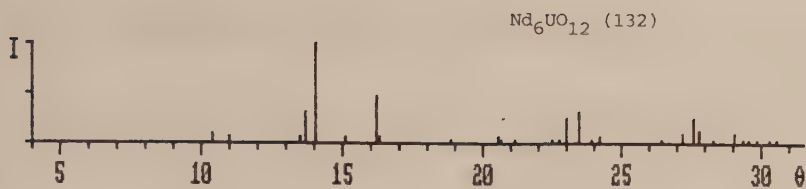


Abb. 53: Strichdiagramme der Verbindungen $\text{Ln}_6\text{UO}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}$)

Tabelle 60: Gitterdaten der Verbindungen $\text{Ln}_6\text{UO}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}$)

Ln	a Å	c Å	V Å ³	D _x g/cm ³	Lit.
Nd	10,245	9,748	886,1	7,27	(128, 132)
Nd	10,15	9,75	869,9	7,43	---
Pm	10,15	9,55	852,1	7,69	---
Sm	10,148	9,630	858,9	8,72	(128, 132)

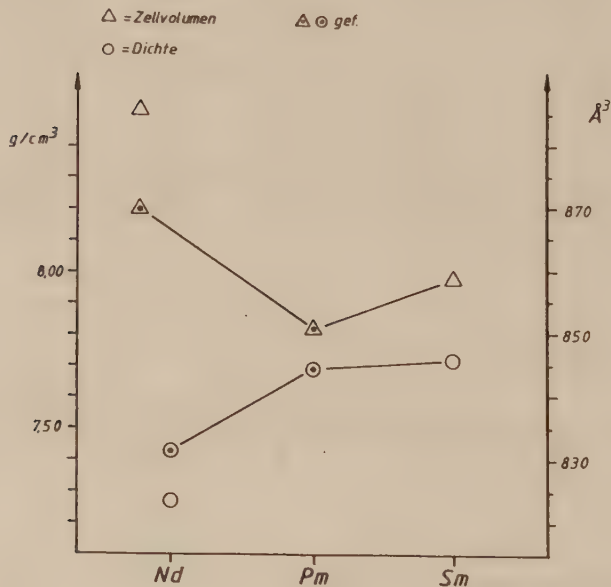


Abb. 54: Röntgenographisch bestimmte Dichten und Zellvolumina der Verbindungen $\text{Ln}_6\text{UO}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}$) (Lit.: (128, 132, 133))

9.1.2.4 Zusammenfassende Übersicht

In Abbildung 55 sind die Kristallstrukturen der Lanthanoid-Verbindungen des Typs $\text{Ln}_6\text{MO}_{12}$ ($M = \text{Te}, \text{Mo}, \text{W}, \text{U}$) zusammengefaßt. Auf die Angabe der Nummern der jeweiligen ASTM-Karten, deren Daten zur graphischen Darstellung Verwendung fanden, wurde verzichtet. Die in der vorliegenden Arbeit charakterisierten Promethium-Verbindungen kristallisieren in denselben Gittertypen wie die entsprechenden Verbindungen der Nachbar-elemente. Mit zunehmender Ordnungszahl des M-Atoms nimmt die Symmetrie des Kristallgitters ab. Eine durchgehend isomorphe Reihe ist nur bei den Uran-Verbindungen zu finden, während bei den Verbindungen mit $M = \text{Te}, \text{Mo}$ und W zwei bzw. drei verschiedene Strukturtypen innerhalb der Lanthanoidreihe auftreten.

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$\text{Ln}_6\text{TeO}_{12}$														
$\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$	?								?					
$\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$														
$\text{Ln}_6\text{UO}_{12}$														

 rhomboedrisch
bzw.
hexagonal

 kubisch

 tetragonal

Abb. 55: Graphische Darstellung der Kristallstrukturen der Verbindungen des Typs $\text{Ln}_6\text{MO}_{12}$ ($M = \text{Te}, \text{Mo}, \text{W}, \text{U}$)

9.2 Verbindungen des Typs $\text{Pm}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}_3$ ($= \text{Pm}_2\text{MO}_6$) ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{U}$)

Lanthanoid-Verbindungen des Typs Ln_2MO_6 für $\text{M} = \text{Mo}$ und W sind bereits in der Literatur beschrieben (129, 134, 135), analoge Verbindungen mit $\text{M} = \text{U}$ waren bisher nicht bekannt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mit Nd_2UO_6 und Pm_2UO_6 erstmals zwei Mischphasen dieses Typs für $\text{M} = \text{U}$ hergestellt und charakterisiert.

9.2.1 Darstellung der Verbindungen Pm_2MO_6 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{U}$)

Die Darstellung der Promethium-Verbindungen des Typs Pm_2MO_6 erfolgte durch Umsetzung äquimolarer Mengen Pm_2O_3 (Einwaage: 1,72 mg) und MO_3 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{U}$) (zur Herstellung von UO_3 siehe Abschnitt 9.1.1). Die Komponenten wurden in einem Mikromörser innig miteinander vermischt und anschließend sechs Stunden in einem Rhodium-Ofen bei 1200 °C an Luft geglüht. Als Probengefäß wurde ein Al_2O_3 -Schiffchen verwendet.



Die Reaktionsprodukte zeigten folgende Farben:

Pm_2MoO_6	dunkelrosa
Pm_2WO_6	hellrosa
Pm_2UO_6	rostbraun

Die Verbindungen wurden röntgenographisch und, mit Ausnahme des Molybdats, γ -spektrometrisch untersucht.

9.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Zur Indizierung der Verbindungen Pm_2MoO_6 und Pm_2UO_6 wurde ein einfaches Programm verwendet ((22); für kubische, tetragonale und hexagonale Systeme geeignet). Für das monokline Pm_2WO_6 konnten keine Gitterdaten bestimmt werden, da, wie bereits erwähnt, das Programm PULVER nicht mehr zugänglich war und bei Abschluß der vorliegenden Arbeit noch kein adäquates Verfeinerungsprogramm zur Verfügung stand.

9.2.2.1 Röntgenographische Charakterisierung des Pm_2MoO_6

Das nach der Anfertigung einer Röntgenaufnahme erstellte Strichdiagramm des Pm_2MoO_6 ist zusammen mit den Diagrammen der Neodym-Verbindung in Abbildung 56 dargestellt. Aufgrund der vorliegenden Isotypie konnte das Pm_2MoO_6 , analog den Literaturdaten für das Nd_2MoO_6 (134), tetragonal indiziert werden (Raumgruppe $I\bar{4}2m$, $Z=2$). Die Auswertung der Röntgenaufnahme ist in Tabelle 61 wiedergegeben. Die Gitterdaten sind nochmals, zusammen mit den Daten des Nd_2MoO_6 aus der Literatur und der in Vorversuchen hergestellten Neodym-Verbindung, in Tabelle 62 zusammengestellt.

Tabelle 61: Auswertung der Röntgenaufnahme des Pm_2MoO_6

Theta	I/I_0	d	$d_{\text{ber.}}$	h	k	l
14,13	100	3,158	3,160	1	0	3
16,13	10	2,775	2,785	1	1	0
17,13	5	2,617	2,649	0	0	6
18,63	5	2,413	- - -	-	-	-
22,89	10	1,982	1,970	2	0	0
23,63	30	1,923	1,919	1	1	6
			1,912	2	0	2
27,30	20	1,681	1,672	2	1	3
28,63	10	1,609	1,611	1	0	9

Symmetrie: tetragonal

Raumgruppe: $I\bar{4}2m$ (Nr. 121)

$a = 3,94 \text{ \AA}$

$c = 15,85 \text{ \AA}$

$V = 246,1 \text{ \AA}^3$

$D_x = 6,57 \text{ g/cm}^3$

$Z = 2$

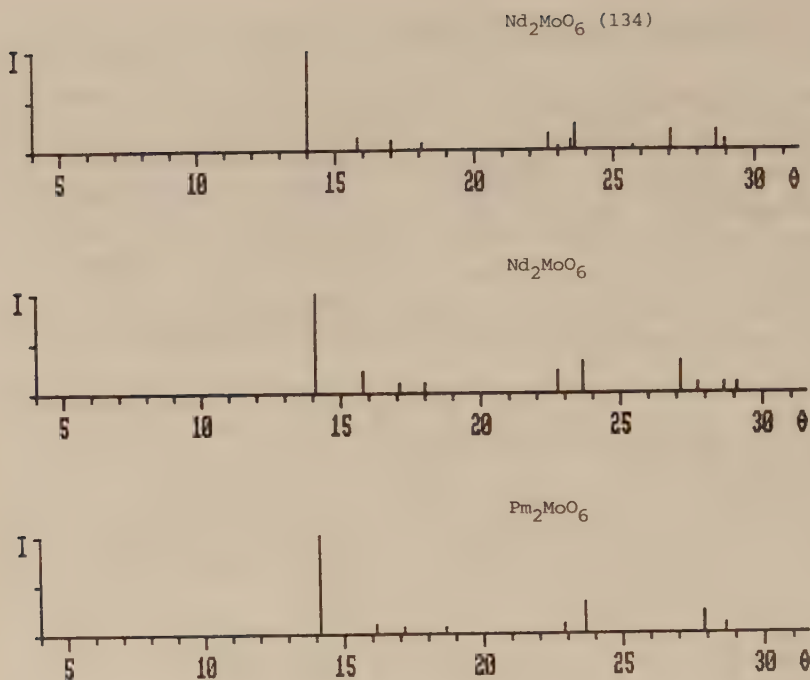


Abb. 56: Strichdiagramme der Verbindungen Nd_2MoO_6 und Pm_2MoO_6

Tabelle 62: Gitterdaten der Verbindungen Nd_2MoO_6 und Pm_2MoO_6

Ln	a	c	V	D_x	Lit.
	Å	Å	Å ³	g/cm ³	
Nd	4,001	15,795	252,9	6,31	(134)
Nd	4,00	15,80	252,8	6,31	---
Pm	3,94	15,85	246,1	6,57	---

9.2.2.2 Röntgenographische Untersuchung des Pm_2WO_6

Als Referenzsubstanz zur Identifizierung des Pm_2WO_6 diente die analoge Neodym-Verbindung (129, 135). In den beiden Publikationen wird zwar für das Nd_2WO_6 monokline Struktur angegeben, jedoch differieren, bei gleichen Linienlagen, die Gitterkonstanten und die Angabe der Indizes erheblich. In (129) werden allerdings nur die stärksten Reflexe indiziert und die schwächeren einer Überstruktur zugeschrieben. Die Reflexe in (135) sind dagegen vollständig indiziert; diese Indizes wurden daher bei der Auswertung der Röntgenaufnahme des Pm_2WO_6 verwendet (Tabelle 63). Wie bereits erwähnt, konnten keine Gitterkonstanten ermittelt werden, da bei Abschluß der vorliegenden Arbeit kein geeignetes Verfeinerungsprogramm mehr zur Verfügung stand.

Tabelle 63: Auswertung der Röntgenaufnahme des Pm_2WO_6

Theta	I/I_0	d	h	k	l
14,13	100	3,158	-3	2	1
14,50	100	3,079	3	2	1
15,85	20	2,823	0	4	0
16,50	20	2,714	0	0	2
17,25	20	2,600	6	0	0
23,10	30	1,965	0	4	2
23,75	50	1,914	-6	0	2
24,50	5	1,859	6	0	2
25,05	5	1,821	4	5	1
27,23	30	1,685	3	6	1
27,80	20	1,653	3	2	3
28,50	20	1,616	-9	2	1
29,10	30	1,585	9	3	0
29,75	20	1,554	6	4	2
Symmetrie:	monoklin				
Raumgruppe:	I2/c (Nr. 15) (analog (135))				

Ein Indizierungsversuch mit dem Programm DICVOL (79) (siehe auch Abschnitt 6.3.2) brachte kein zufriedenstellendes Ergebnis. Die aus der Rechnung resultierenden Indizierungsvorschläge stimmten nicht mit den Literaturangaben überein. Die Strichdiagramme der relevanten Verbindungen sind in Abbildung 57 dargestellt.

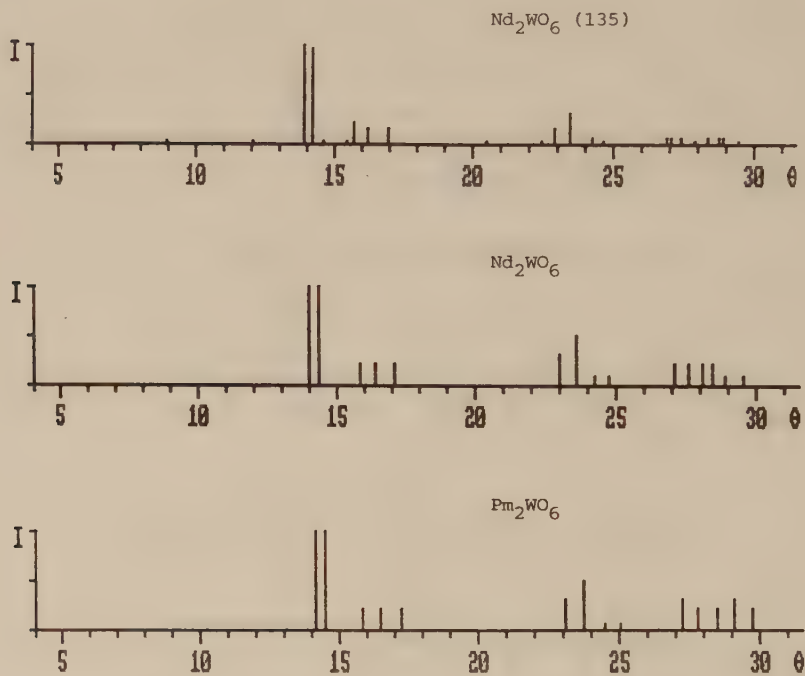


Abb. 57: Strichdiagramme der Verbindungen Nd_2WO_6 und Pm_2WO_6

9.2.2.3 Röntgenographische Charakterisierung des Pm_2UO_6

Da in der Literatur Lanthanoid-Verbindungen des Typs Ln_2UO_6 nicht beschrieben sind, konnte nur aus der angefertigten Röntgenaufnahme geschlossen werden, daß, bei stöchiometrischer Einwaage, die Umsetzung vollständig war. Der Beweis dafür ist die Tatsache, daß das erstellte Strichdiagramm (Abbildung 58) keine Linien aufweist, die einer der Ausgangssubstanzen (UO_3 , Pm_2O_3) zugeschrieben werden konnte. Es muß sich also hierbei um eine reine Mischphase zwischen Pm_2O_3 und UO_3 handeln. Die Verbindung konnte mit Hilfe eines Taschenrechners kubisch indiziert und die erhaltene a-Achse nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (22) verfeinert werden. Das sehr einfache Linienmuster des Strichdiagrammes ist identisch mit der analog hergestellten Neodym-Verbindung und dem Muster des $\text{Pm}_6\text{MoO}_{12}$ (siehe Abschnitt 9.1.2.1). Es kann daher gefolgert werden, daß die Verbindungen Ln_2UO_6 mit $\text{Ln} = \text{Nd}$ und Pm ebenfalls in der CaF_2 -Struktur kristallisieren. Die Auswertung der Röntgenaufnahmen des Pm_2UO_6 und Nd_2UO_6 sind in den Tabellen 64 und 65 sowie in Abbildung 58 wiedergegeben.

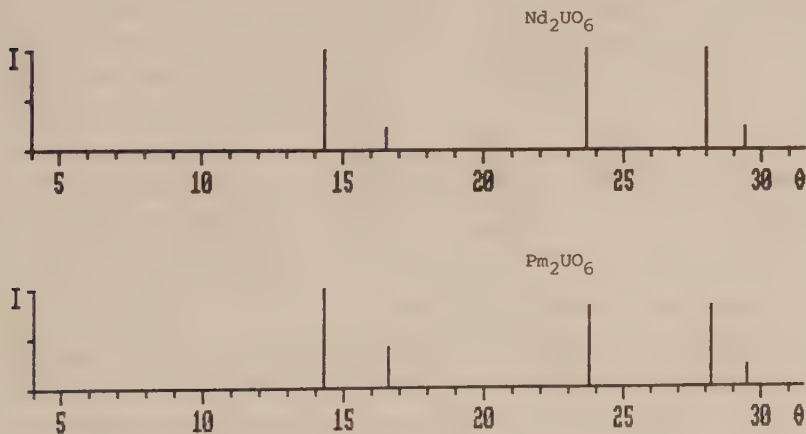


Abb. 58: Strichdiagramme der Verbindungen Nd_2UO_6 und Pm_2UO_6

Tabelle 64: Auswertung der Röntgenaufnahme des Nd_2UO_6

Theta	I/I_0	d	$d_{\text{ber.}}$	h	k	l
14,33	100	3,115	3,147	1	1	1
16,53	20	2,709	2,725	2	0	0
23,63	100	1,923	1,927	2	2	0
28,00	100	1,642	1,643	3	1	1
29,38	20	1,571	1,573	2	2	2

Symmetrie: kubisch (CaF_2 -Typ)Raumgruppe: $\text{Fm}3\text{m}$ (Nr. 225) $a = 5,45 \text{ \AA}$ $V = 161,9 \text{ \AA}^3$ Tabelle 65: Auswertung der Röntgenaufnahme des Pm_2UO_6

Theta	I/I_0	d	$d_{\text{ber.}}$	h	k	l
14,28	100	3,125	3,129	1	1	1
16,58	40	2,702	2,710	2	0	0
23,73	80	1,916	1,916	2	2	0
28,18	80	1,632	1,634	3	1	1
29,48	20	1,566	1,564	2	2	2

Symmetrie: kubisch (CaF_2 -Struktur)Raumgruppe $\text{Fm}3\text{m}$ (Nr. 225) $a = 5,42 \text{ \AA}$ $V = 159,2 \text{ \AA}^3$

9.3 Messung der Photonen-Spektren von Pm-M-Mischoxiden (M = W, U)

9.3.1 Allgemeines

Bereits 1956 wurde von Starfelt und Cederlund (125) die interne Bremsstrahlung des ^{147}Pm untersucht. Sie fanden dabei eine dem Bremsstrahlungsspektrum überlagerte und durch Autoionisation (in Zusammenhang mit dem β -Zerfall des ^{147}Pm) hervorgerufene K-Röntgenlinie bei etwa 43 keV sowie einen Peak bei 121 keV, der die γ -Strahlung des ^{147}Pm repräsentiert. Allerdings sind die beiden Peaks, die als Gauss'sche Kurven dargestellt werden, sehr breit (Basisbreite 25 bzw. 35 keV), so daß z. B. eine Aufspaltung der K-Linien in K_{α} und K_{β} nicht zu erkennen ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten nun die Pm-M-Mischoxide (M = W, U) mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen γ -spektrometrisch untersucht werden. Bei der Darstellung der Mischphasen $\text{Pm}_6\text{MO}_{12}$ und Pm_2MO_6 wurde, wie bereits erwähnt, eine deutliche Erhöhung der Dosisleistung gegenüber der von reinem Pm_2O_3 festgestellt. Anhand der Photonen-Spektren sollte diese Erscheinung im Hinblick auf eine technische Herstellung von Bremsstrahlen-Quellen oder Strahlungsquellen mit ausgewählten Energien sowie aus strahlenschutztechnischen Gründen (erhöhte Strahlenbelastung) genauer untersucht werden.

Folgende Proben wurden eingesetzt:

- Pm_2O_3 - Sm_2O_3 -Gemisch (Mischungsverhältnis etwa 1:20; nicht gereinigte Ursubstanz)
- Pm-W- und Pm-U-Mischoxide in den Mischungsverhältnissen $\text{Pm}_2\text{O}_3:\text{MO}_3 = 3:1, 1:1$ und $1:10$

Die Darstellung der Mischoxide $3\text{Pm}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}_3$ und $\text{Pm}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}_3$ ist in den Abschnitten 9.1.1 und 9.2.1 beschrieben. Die Mischungen mit dem Verhältnis $\text{Pm}_2\text{O}_3:\text{MO}_3=1:10$ wurden nach dem Vermörsern fünf Stunden bei 1000°C geglüht.

Zur γ -spektrometrischen Untersuchung wurden die Proben speziell vorbereitet. Kleine Mengen der Substanzen wurden in Röntgenkapillaren aus Quarz eingeschmolzen und diese wie üblich mit einem Operationsmikroskop

kontrolliert. Nach dem Dekontaminieren der Kapillaren wurden diese auf ein Aluminium-Zählschälchen (Durchmesser 2,5 cm) gelegt und mit einem UHU-Aceton-Gemisch beträufelt. Nach dem Abdunsten des Acetons waren die Kapillaren durch den Klebstoff auf den Schälchen fixiert. Zum weiteren Schutz wurden die Schälchen noch in Kunststoffolie eingeschweißt.

Die Aufnahme der Photonen-Spektren erfolgte mit einem Reinst-Germanium-Detektor mit einem Beryllium-Endfenster der Fa. ENERTEC/Schlumberger und einem Meßsystem der Fa. Canberra (Series 40 MCA). Die Vergleichsdaten zu den Photonen-Energien stammen aus: "Atomic Data and Nuclear Data Tables" (136). Die Abweichung der gemessenen Werte von den Literaturdaten sind gerätebedingt. Gemessen wurde jeweils ab 16 keV (Meßdauer: 20 Minuten). Die Spektren sind in den Abbildungen bis jeweils etwa 141 keV wiedergegeben. Die Abschirmung des "weichen" Anteiles der Strahlung durch die Quarzkapillare wurde nicht berücksichtigt.

9.3.2 Untersuchung der Pm_2O_3 -Ursubstanz

Das Photonen-Spektrum der Pm_2O_3 -Ursubstanz (ein $\text{Pm}_2\text{O}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3$ -Gemisch im Verhältnis 1:20 (vgl. Abschnitt 3, S. 14)) ist in Abbildung 59 dargestellt. Der Peak bei 39,98 keV ist dem K_α -Energieniveau, der zweite Peak mit seinem Maximum bei 45,60 keV dem $K_{\beta 2}$ -Energieniveau des Tochternuklids ^{147}Sm zuzuordnen. Das Verhältnis der beiden Peaks ändert sich in den Spektren der Mischoxide, zu deren Herstellung abgetrenntes Promethium verwendet wurde, nicht (siehe hierzu die Abbildungen in den nachfolgenden Abschnitten). Starfelt und Cederlund finden in diesem Bereich, wie bereits erwähnt, nur einen breiten Peak (125). Der Peak bei 121,3 keV gibt den Anteil der γ -Strahlung beim Zerfall des ^{147}Pm wieder. In Tabelle 66 sind die gefundenen Energien den Literaturdaten gegenübergestellt.

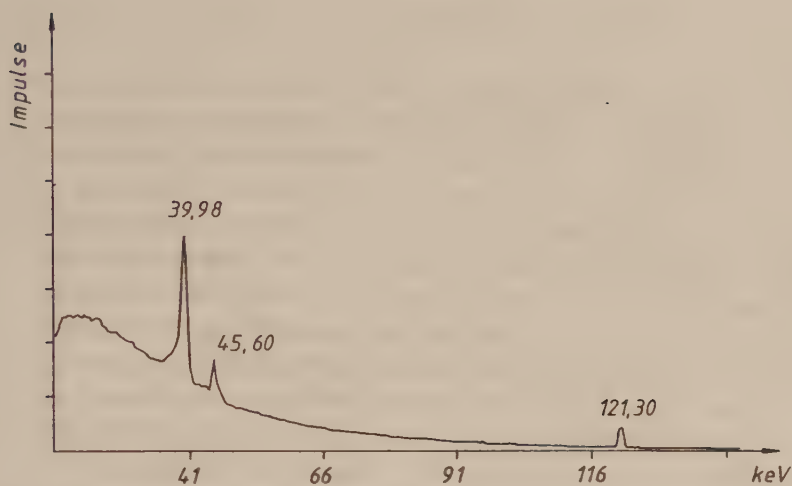


Abb.59: Photonen-Spektrum der Pm_2O_3 -Ursubstanz

Tabelle 66: Energien im Photonen-Spektrum des Pm-147

	Energie	
	keV	
	Lit. (136)	gef.
$\text{Sm-K}_{\alpha 2}$	39,52	39,98
$\text{Sm-K}_{\alpha 1}$	40,12	
$\text{Sm-K}_{\beta 1}$	45,40	45,60
$\text{Sm-K}_{\beta 2}$	46,60	
$\text{Pm-}\gamma$	121,30	121,30

9.3.3 Untersuchung der $\text{Pm}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ -Mischoxide

Die Photonen-Spektren der Mischoxide mit den $\text{Pm}_2\text{O}_3\text{:WO}_3$ -Verhältnissen 3:1, 1:1 und 1:10 sind in den Abbildungen 60, 61 und 62 dargestellt. Im Spektrum des $\text{Pm}_6\text{WO}_{12}$ sind andeutungsweise, zusätzlich zu den drei Peaks in Abbildung 59, zwei weitere Peaks bei 58,06 und 59,56 keV festzustellen. Diese entsprechen der $K_{\alpha 2}$ - und der $K_{\alpha 1}$ -Energie des Wolframs. Im Spektrum des Pm_2WO_6 zeichnen sich die beiden Peaks bereits deutlicher ab. Zwei weitere sehr kleine Peaks bei 67,25 und 69,14 keV sind den $K_{\beta 1}$ - und $K_{\beta 2}$ -Energieniveaus des Wolframs zuzuschreiben. Im Spektrum des Gemisches $\text{Pm}_2\text{O}_3\text{:WO}_3 = 1\text{:}10$ ist deutlich das Anwachsen dieser vier Peaks zu sehen. Auch ist eine Erhöhung des Bremsstrahlenuntergrundes in Relation zu den Sm-Peaks zu verzeichnen. In Tabelle 67 sind die gemittelten Werte der experimentell bestimmten Energien der angeregten Wolfram-Niveaus den Literaturdaten gegenübergestellt. Die unterhalb von 30 keV auftretenden kleinen Peaks konnten nicht zugeordnet werden.

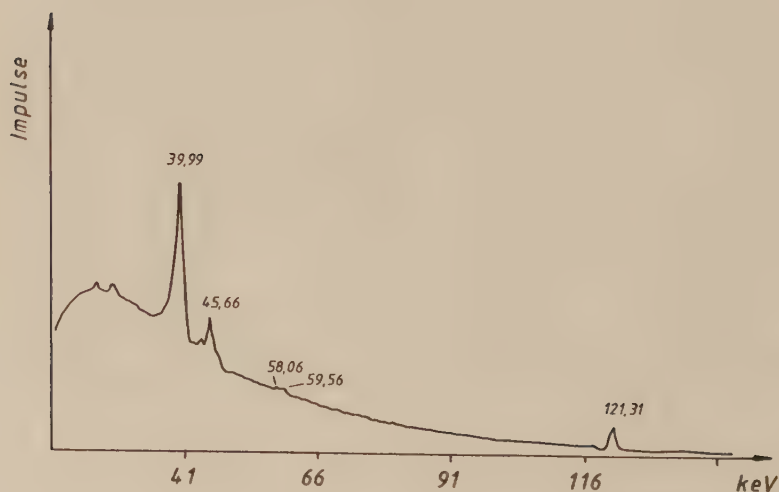


Abb. 60: Photonen-Spektrum des $\text{Pm}_6\text{WO}_{12}$ ($\text{Pm}_2\text{O}_3\text{:WO}_3 = 3\text{:}1$)

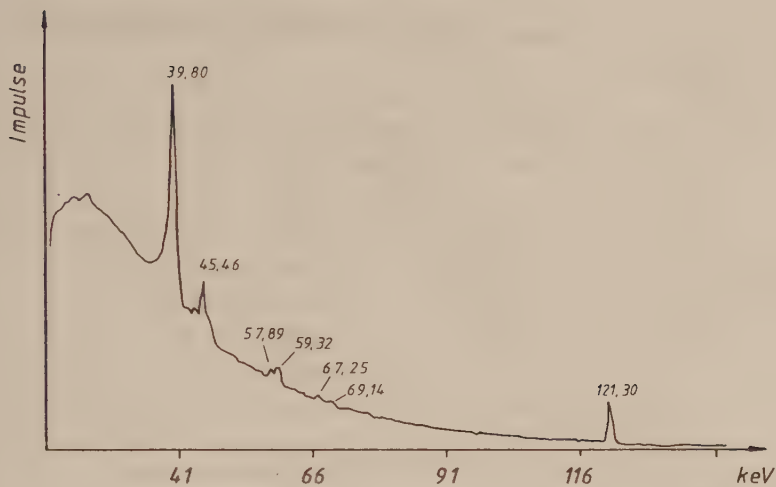


Abb. 61: Photonen-Spektrum des Pm_2WO_6 ($\text{Pm}_2\text{O}_3:\text{WO}_3 = 1:1$)

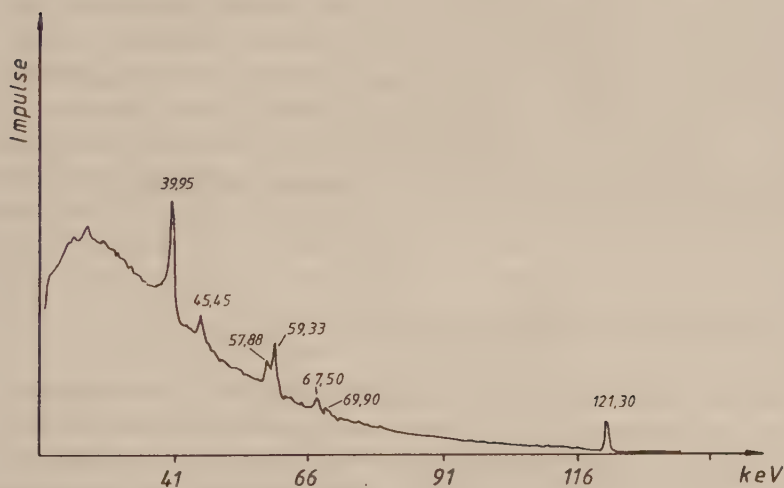


Abb. 62: Photonen-Spektrum des Gemisches $\text{Pm}_2\text{O}_3:\text{WO}_3 = 1:10$

Tabelle 67: Energien der in den Pm_2O_3 - WO_3 -Mischoxiden angeregten Wolfram-Niveaus

	Energien keV	
	Lit. (136)	gef.
$K_{\alpha 2}$	57,89	57,94
$K_{\alpha 1}$	59,32	59,42
$K_{\beta 1}$	67,2	67,25
$K_{\beta 2}$	69,1	69,13

Von Weigel und Scherer wurde bereits 1970 über die Messung des Photonen-Spektrums von $\text{Pm}_2(\text{WO}_4)_3$ berichtet (137). Der damals zur Verfügung stehende Einkanalanalysator erlaubte nur die ungefähre Bestimmung der Sm-K_{α} - und der W-K_{α} -Niveaus wobei die Peakhöhen nicht zu quantitativen Aussagen geeignet waren. Die ermittelten Energien von 50 keV und 70 keV weichen allerdings erheblich von den heute in der Literatur angegebenen Werten ab. Weitere Einzelheiten waren in dem Spektrum wegen der schlechten Auflösung des Einkanalanalysators nicht zu erkennen. Das von Weigel und Scherer erhaltene Photonen-Spektrum des $\text{Pm}_2(\text{WO}_4)_3$ ist in Abbildung 63 dargestellt.

9.3.4 Untersuchung der Pm_2O_3 - UO_3 -Mischoxide

Bei den hergestellten Pm_2O_3 - UO_3 -Mischoxiden wurde mit einem Dosisleistungsmeßgerät festgestellt, daß die Dosisleistung höher als bei den entsprechenden Pm_2O_3 - WO_3 -Mischoxiden war (bei gleichen Pm-Einwaagen). Die aufgenommenen Photonen-Spektren der Mischoxide mit Pm_2O_3 - UO_3 -Verhältnissen von 3:1, 1:1 und 1:10 sind in den Abbildungen 64, 65 und 66 wiedergegeben. Wie aus diesen Abbildungen sowie aus Tabelle 68 ersichtlich, werden im Gegensatz zu den Spektren der Wolfram-Promethium-

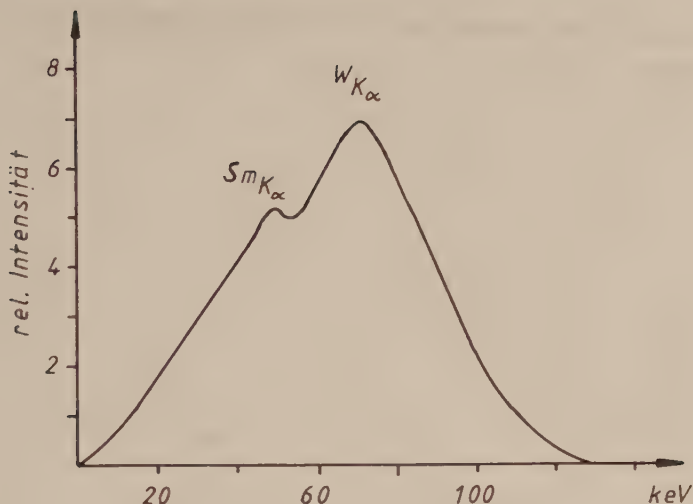


Abb. 63: Photonen-Spektrum des $\text{Pm}_2(\text{WO}_4)_3$ nach Weigel und Scherer (137)

Proben die L-Energieniveaus des Target-Elements angeregt. Die bei etwa 17 keV und 20-21 keV auftretenden Peaks entsprechen den $L_{\beta 1}$ - und $L_{\gamma 1}$ -Linien des Urans (vgl. Tabelle 68, die gefundenen Energien sind gemittelt). Die angeregten Niveaus des Urans weisen eine weitaus größere Intensität auf, als die Linien in den Spektren der Wolfram-Proben. Bei einem Mischungsverhältnis $\text{Pm}_2\text{O}_3:\text{UO}_3 = 1:1$ ist die $L_{\beta 1}$ -Linie beinahe ebenso intensiv wie die K_{α} -Linie des Samariums, bei einem Verhältnis von 1:10 steigt die Intensität um das dreifache. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, daß die Effektivität des Detektors im niederenergetischen Bereich weitaus größer ist als im höherenergetischen. Die durchschnittliche β -Energie des ^{147}Pm ($\beta_{\text{max.}} = 223 \text{ keV}$) reicht also nicht aus, um die K_{α} - und K_{β} -Niveaus des Urans anzuregen.

Abschließend ist festzustellen, daß, erwartungsgemäß, bei den präparierten Pm/W- und Pm/U-Mischoxiden charakteristische Energieniveaus des entsprechenden Schwermetalls angeregt werden; diese konnten anhand von Photonen-Spektren nachgewiesen werden. Der registrierte Anstieg der Dosisleistung ist jedoch hauptsächlich auf die starke Erhöhung des

Bremsstrahlungsberges zurückzuführen (vgl. z. B. Abb. 59 mit 62 und 65: Verhältnis Bremsstrahlungsberg zu 39,9 keV-Peak).

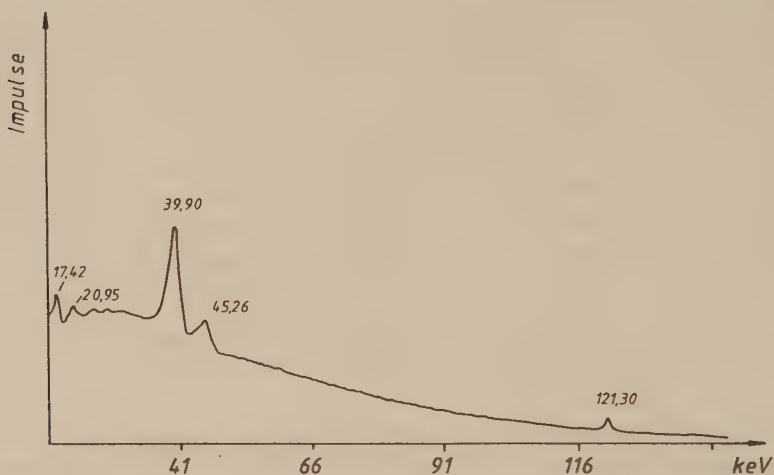


Abb. 64: Photonen-Spektrum des $\text{Pm}_6\text{UO}_{12}$ ($\text{Pm}_2\text{O}_3:\text{UO}_3 = 3:1$)

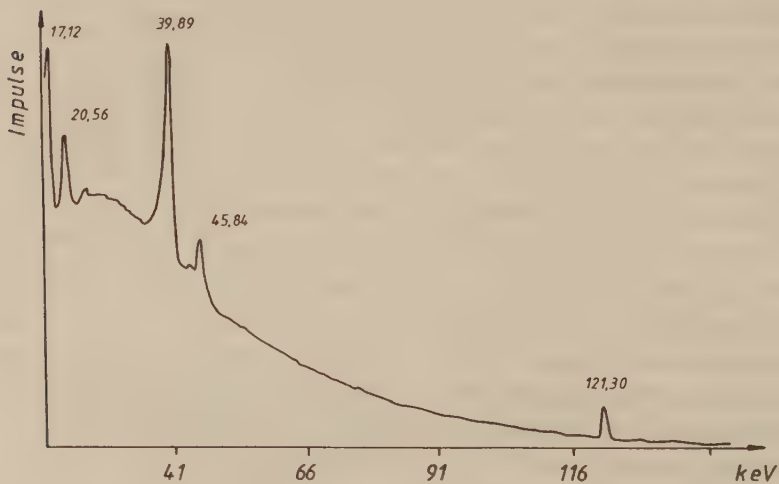


Abb. 65: Photonen-Spektrum des Pm_2UO_6 ($\text{Pm}_2\text{O}_3:\text{UO}_3 = 1:1$)

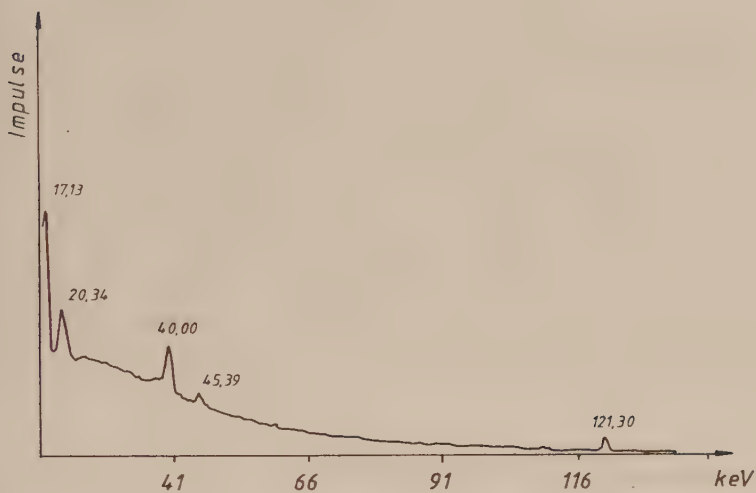


Abb. 66: Photonen-Spektrum der Mischung $\text{Pm}_2\text{O}_3:\text{UO}_3 = 1:10$

Tabelle 68: Energieniveaus des Urans

	Energien	
	keV	
	Lit. (136)	gef.
$K_{\alpha 2}$	94,67	---
$K_{\alpha 1}$	98,44	---
$K_{\beta 1}$	111,0	---
$K_{\beta 2}$	114,5	---
$L_{\beta 1}$	17,22	17,22
$L_{\gamma 1}$	20,22	20,62

10 Absorptionsspektren des Pm^{3+} ($4f^4$ -System)

Absorptionsspektren von Pm^{3+} in Lösungen wurden bereits in früheren Jahren von einer Reihe Autoren gemessen (20, 138-142). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde nun ein Lösungsspektrum des Promethiums aufgenommen und mit den Ergebnissen der früheren Arbeiten verglichen. Von weitaus größerem Interesse war jedoch die Aufnahme von Kristall-Absorptionsspektren. In unserem Laboratorium stand eine Meßanordnung zur Verfügung, die es erlaubte, sehr kleine Proben bis zur Temperatur des flüssigen Heliums zu messen. Kristall-Absorptions-Spektren von reinen Promethium-Präparaten wurden bisher nicht untersucht. Lediglich Spektren von Promethiumproben in einer LaCl_3 -Einkristall-Matrix (0,1 % Pm) wurden von Baer et al. (143) aufgenommen.

10.1 Absorptionsspektrum des Pm^{3+} in HClO_4 -Lösung

Zur Aufnahme des Absorptionsspektrums des Pm^{3+} mit Hilfe eines Beckman Spektralphotometers DB 5240 wurden etwa 2 mg Promethium-Hydroxid in 10 %iger HClO_4 -Lösung (1 ml) gelöst. Um eine kontaminationsfreie Messung zu gewährleisten, wurde folgendermaßen verfahren:

Die Promethium-Lösung wurde im Handschuhkasten mit einer Pasteur-Pipette aufgenommen und vorsichtig, bei geöffneter Schleusentür, in eine Kunststoff-Küvette (Schichtdicke 1 cm) eingefüllt. Die Küvette befand sich dabei in der Schleuse der Box und war in einem Plexiglasblock fixiert. Anschließend wurde in der Schleuse nochmals HClO_4 -Lösung (2 ml) nachgefüllt und die Küvette fest verschlossen. Die Küvette war jetzt außen vollkommen kontaminationsfrei (mit Wischtests überprüft) und konnte in das Spektralphotometer eingesetzt werden.

Das in einem Wellenlängenbereich von 440 bis etwa 850 nm gemessene Spektrum (Abbildung 67) zeigt die typischen Absorptionsbanden des dreiwertigen Promethiums. In Abbildung 68 ist das von Wheelwright (20) gemessene Spektrum zum Vergleich dargestellt. Die Wellenlängen der Absorptionspeaks sind zusammen mit Literaturdaten in Tabelle 69 wiedergegeben (Wheelwright (20) gibt keine Wellenlängen an). Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zu erkennen.

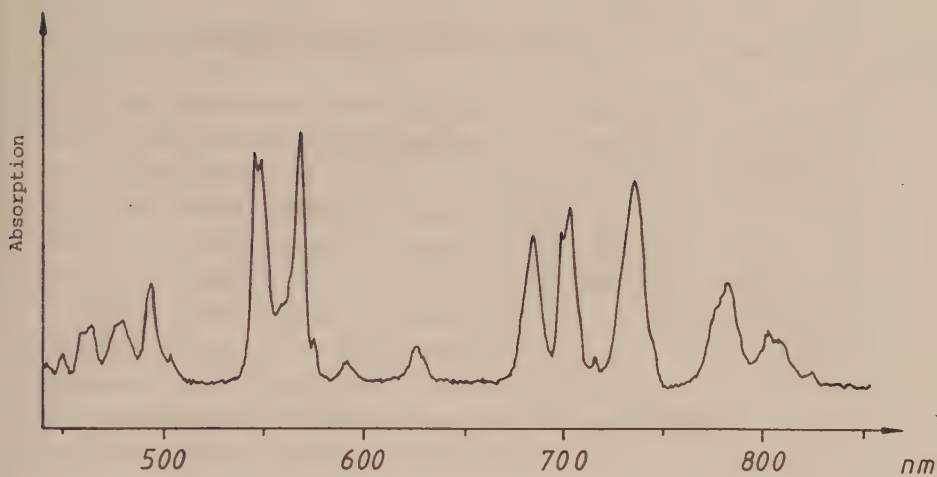


Abb. 67: Absorptionsspektrum des Pm^{3+} in 10 %iger HClO_4

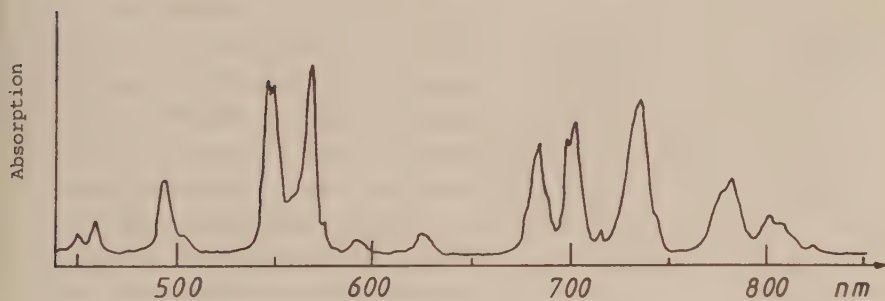


Abb. 68: Absorptionsspektrum des Pm^{3+} in 1 M DClO_4 nach Wheelwright
(20) (Ausschnitt)

Tabelle 69: Absorptionspeaks des Pm^{3+} im Vergleich mit Literaturdaten

Wellenlänge des Peaks nm	rel. Abs. %	Wellenlänge in nm		
		(138)	(139)	(140)
450,0	12	---	---	449,6
459,0	22	459,5	459,5	458,3
464,0	25	---	---	---
475,0	24	---	---	---
479,0	26	---	---	---
493,5	42	493,5	494,5	493,3
545,0	94	548,5	548,5	544,8
548,5	89	548,5	548,5	547,6
568,0	100	568,0	568,0	567,9
---	--	---	---	575,0
592,0	11	---	---	590,5
625,0	17	629,0	---	626,1
684,0	62	685,0	685,5	683,8
699,0	62	---	---	698,0
702,5	72	702,7	702,5	701,9
---	--	---	---	715,2
735,0	82	737,2	735,5	734,7
782,5	48	785,0	784,0	782,4
802,5	35	---	---	801,0
Medien: diese Arbeit: Pm^{3+} in 10 %iger HClO_4				
(138): Pm^{3+} in 0,1 N HCl				
(139): Pm^{3+} in 0,03 M HNO_3				
(140): Pm^{3+} in 0,023 M DCl				

10.2 Kristallabsorptionsspektren des Pm^{3+}

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es nur von zwei Promethium-Verbindungen Kristalle zu präparieren, die genügend lichtdurchlässig waren, um im Mikrospektralphotometer untersucht werden zu können: vom Promethium-Sulfat-Octahydrat (Abschnitt 5.1.2) und vom Promethium-Selenit (Abschnitt 6.2). Wie sich bei den Messungen der Absorptionsspektren herausstellte, war das Selenit jedoch weniger geeignet, da die feinen Kristall-Plättchen zu dünn waren und somit nur sehr schwach ausgeprägte Absorptionsbanden des Promethiums erhalten wurden. Nur das Sulfat-Octahydrat wies die benötigten optischen Voraussetzungen zum Gelingen der Messungen auf. Diese Verbindung wurde bis zur Temperatur des flüssigen Heliums spektralphotometrisch untersucht.

10.2.1 Apparatives

Die Aufnahme von Kristallabsorptionsspektren im sichtbaren Spektralbereich an kleinsten Proben ermöglichte ein Beckman Mikrospektralphotometer des Typs MS 1206. Das Gerät arbeitet entweder im Einstrahl- oder Doppelstrahlbetrieb. Letztere Betriebsart erlaubt die Bezugnahme auf eine optische Referenz. Mit Hilfe eines Spezialkryostaten der Fa. Oxford Instruments ist es möglich, Präparate in Quarzkapillaren bis zur Temperatur des flüssigen Heliums zu untersuchen, wobei sie durch eine spezielle Edelstahlhülse vor mechanischen Beschädigungen bei der Beschickung des Gerätes mit radioaktiven Proben geschützt werden. Ein Digital-Temperature-Controller (DTC-2) der Fa. Oxfords Instruments und das dazugehörige Gasreguliergerät VC-30 erlauben eine stufenlose Temperaturregelung zwischen 4,2 K und Raumtemperatur. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage ist in der Arbeit von Döring (144) gegeben.

Zur Messung des Kristall-Absorptionsspektrums des Promethium(III)-Sulfat-Octahydrats wurden einige Kriställchen des Präparates in eine Quarzkapillare (Durchmesser 0,7 mm) eingeschmolzen und mit Hilfe eines Schlittens in den Kryostaten eingefahren. Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Spektren wurden ausschließlich im Doppelstrahlbetrieb zwischen 440 und etwa 800 nm aufgenommen. Der Wellenlängenvorschub war

dabei auf 20 nm/min, bei einem Papiervorschub von 0,5 inch/min, eingestellt.

10.2.2 Kristallabsorptionsspektren des Promethium-Sulfat-Octahydrats

Die vom Promethium-Sulfat-Octahydrat bei Raumtemperatur, 80 K, 10 K und 4,2 K gemessenen Absorptionsspektren sind in den Abbildungen 69 und 70 dargestellt. Die Spektren wurden hinsichtlich der Wellenlängen der Absorptionsmaxima genau vermessen. Vergleicht man nun das bei Raumtemperatur aufgenommene Kristallabsorptionsspektrum (Abbildung 69) mit dem Lösungsabsorptionsspektrum in Abbildung 67, so erkennt man geringe Unterschiede in den Wellenlängen der auftretenden Peaks sowie Unterschiede in der Intensitätsverteilung und der Aufspaltung einiger Peaks. Im Lösungsspektrum sind die Peaks bei etwa 550 nm und 700 nm aufgespalten, während sie im Kristallspektrum als Einfachpeaks auftreten. Ebenso verhält sich der Peak bei etwa 700 nm hinsichtlich seiner Intensität anders als im Lösungsspektrum. Das Bandenmuster ist bei den Spektren jedoch gleich. In Tabelle 70 sind die Wellenlängen der Absorptionsmaxima beider Spektren gegenübergestellt. Die Maxima des Kristallspektrums liegen, bis auf wenige Ausnahmen, jeweils bei etwas niedrigeren Wellenlängen als die entsprechenden Maxima im Lösungsspektrum.

Vergleicht man die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Kristallabsorptionsspektren (Abbildungen 69 und 70) miteinander, so sind zwischen dem bei Raumtemperatur und dem bei 4,2 K vermessenen Spektren die größten Unterschiede festzustellen. Bei dem Sprung von Raumtemperatur zu 80 K sind die Unterschiede nicht sehr groß. Die augenfälligsten Änderungen sind im Bereich der Peaks, die zwischen etwa 540 und 560 nm sowie um etwa 730 bzw. 770 nm liegen, zu verzeichnen. Der intensivste Peak im Raumtemperaturspektrum bei 563,5 nm nimmt mit sinkender Temperatur stark ab, der Peak bei etwa 543 nm wird aufgespalten. Bei weiterer Abkühlung wird der Peak bei etwa 734 nm, der bei Raumtemperatur nur eine Schulter aufweist, zu einem Triplett aufgespalten. Eine Aufspaltung erfolgt auch in dem Bereich um 770 nm. Die bei 10 K und 4,2 K aufgenommenen Spektren unterscheiden sich vor allem im langwelligen Bereich (ab ca. 700 nm).

Tabelle 70: Wellenlängen der Absorptionsmaxima des Lösungs- und Kristallspektrums des Pm^{3+}

Wellenlängen der Absorptionsmaxima	
Lösungsspektrum	Kristallspektrum
nm	nm
450,0	---
459,0	451,6
464,0	455,1
475,0	469,2
479,0	469,2
---	485,9
493,5	495,9
545,0	542,9
548,5	542,9
568,0	563,5
575,0	570,7
592,0	590,0
625,0	627,1
684,0	682,8
699,0	682,8
702,5	703,7
735,0	734,4
782,5	785,0

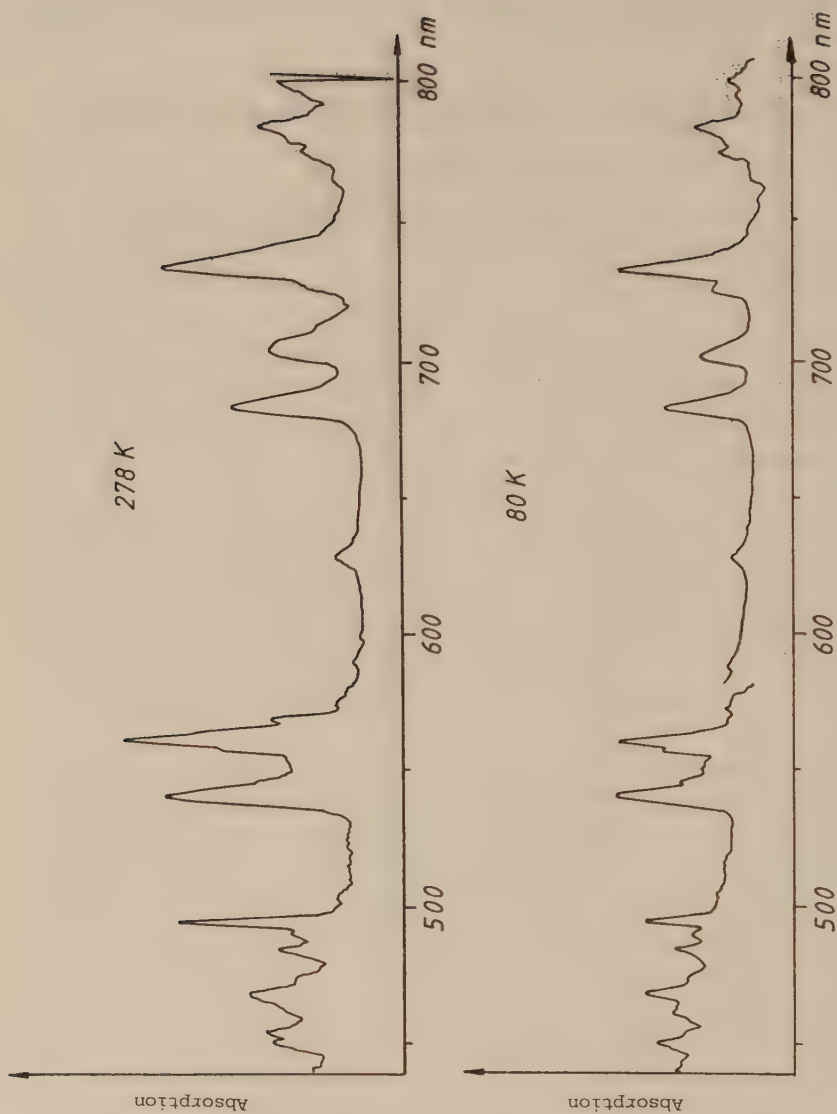


Abb. 69 Kristallabsorptionsspektren des Promethium-Sulfat-Octahydrats bei 278 K und 80 K

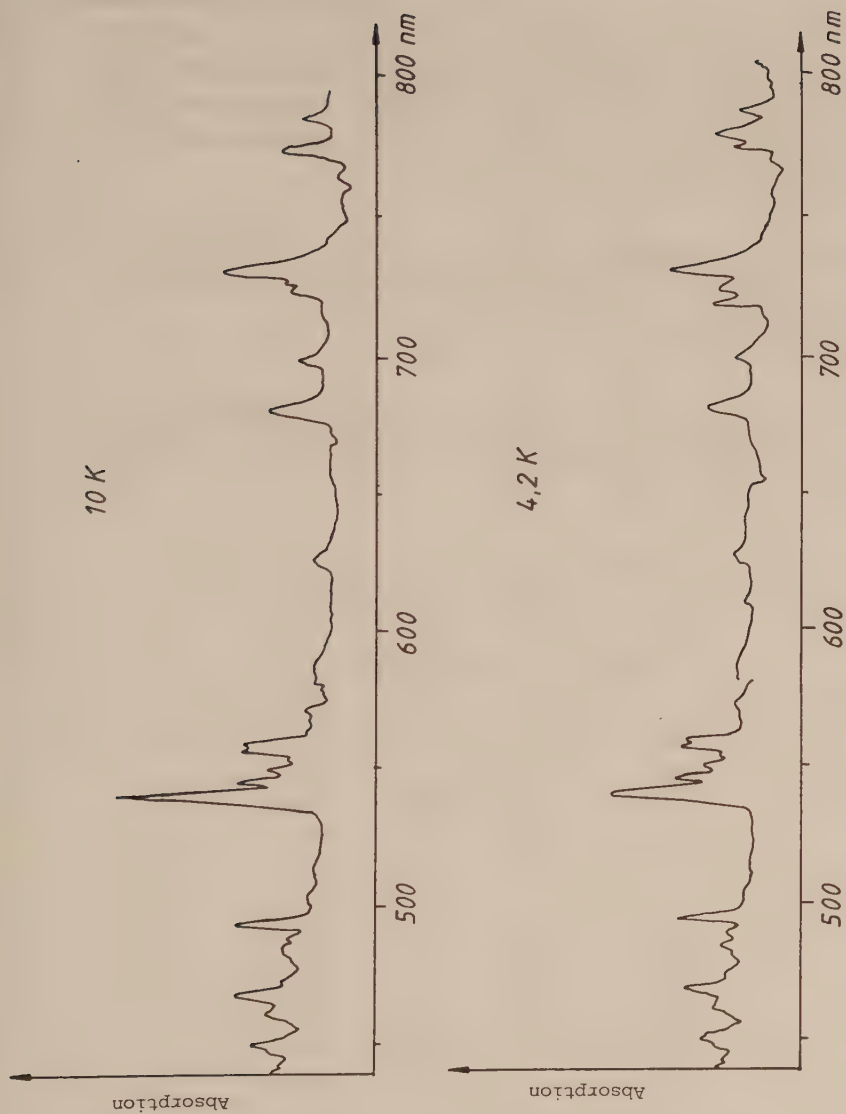


Abb. 70: Kristallabsorptionsspektren des Promethium-Sulfat-Octahydrats bei 10 K und 4,2 K

In Tabelle 71 sind die ausgemessenen Wellenlängen der Absorptionsbanden der bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Spektren zusammengefaßt. Wie deutlich zu sehen ist, sind bereits bei Raumtemperatur nahezu alle Peaks, die zusätzlich bei 4,2 K auftreten, andeutungsweise als Schultern vorhanden. Die Abweichungen in den Wellenlängen sind bei den verschiedenen Temperaturen relativ gering.

Eine Deutung der Spektren und die Bestimmung der Übergänge und der Energien der Niveaus konnte und sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht erfolgen.

Tabelle 71: Wellenlängen der Absorptionsbanden im Kristallspektrum des Pm^{3+} bei verschiedenen Temperaturen (Vermessene Verbindung: $\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

278 K	80 K	10 K	4,2 K
nm	nm	nm	nm
---	449,7	449,4	449,7
451,6	451,9	451,8	451,7
455,1	455,1	---	---
462,6*	463,0	463,1	463,2
469,2	470,4	469,9	470,2
474,4	475,6	475,3	475,7
---	---	482,4	482,5
485,9	486,3	486,3	486,1
492,0*	491,9	490,3	490,9
495,9	496,1	495,9	496,1
542,9	542,1	542,0	542,1
547,6*	548,0*	547,7	547,5
---	552,7*	552,6	552,3
---	555,6*	555,8	556,5
560,0*	557,7*	559,2	559,2
563,5	563,4	561,7	561,8

Fortsetzung von Tabelle 71:

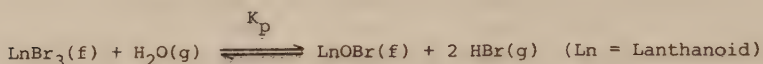
278 K	80 K	10 K	4,2 K
nm	nm	nm	nm
570,7	---	---	---
---	575,2	574,3	574,6
627,1	627,4	626,7	626,9
682,8	682,7	681,4	681,4
703,7	701,0	699,4	699,8
---	---	---	719,5
---	726,1	725,1	725,2
727,6*	---	727,7	---
734,47	733,4	731,9	732,1
---	---	772,1	772,5
776,9	776,4	---	776,9
785,0	786,1	785,3	786,1

* Banden sind als Schultern vorhanden

11 Dampfphasenhydrolyse des Promethium(III)-Bromids

11.1 Allgemeines

Als weiterer Beitrag zu den systematischen Messungen der Gleichgewichtskonstanten K_p der Reaktion



wurde das Bromidsystem mit $\text{Ln} = \text{Pm}$ in dem Temperaturbereich von 700 K bis 860 K untersucht. Die Gleichgewichtskonstante K_p in obiger Gleichung (Dampfphasenhydrolyse) ist definiert als

$$K_p = \frac{(p_{\text{HBr}})^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}},$$

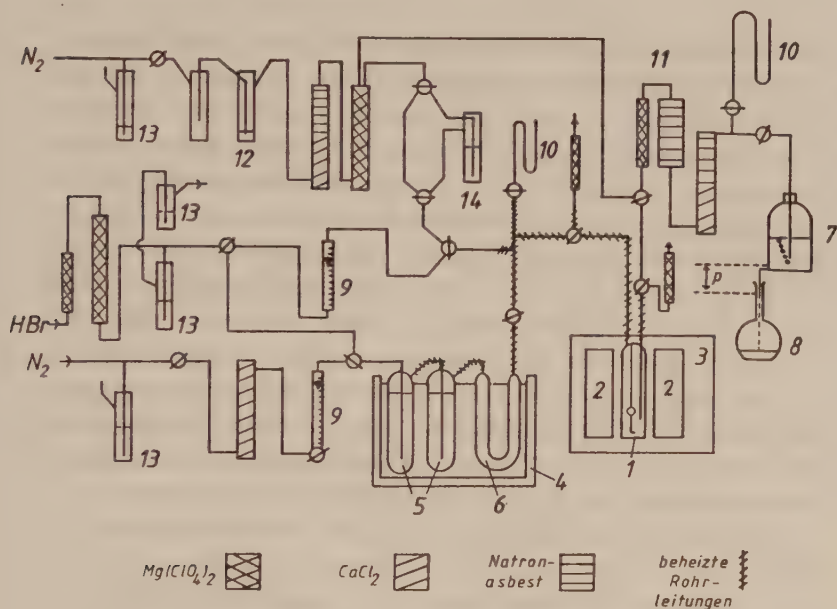
wobei p_{HBr} und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ die Partialdrücke von gasförmigem HBr und H_2O darstellen. Nach der hier angewandten Methode von Cunningham und Koch (145), in der modifizierte Form nach Weigel und Wishnevsky (17, 146), wurden schon früher ähnliche Messungen für $\text{Ln} = \text{Pr}$, Nd , Sm und Gd (147, 148, 149) durchgeführt.

Durch die Messung der Gleichgewichtskonstanten K_p können bei bekannten Bildungswärmen von H_2O , HBr und LnBr_3 die Bildungswärmen der Oxidbromide, LnOBr , bestimmt werden, da sich die Wärmetönung der Hydrolyse-reaktion aus der Temperaturabhängigkeit von K_p ermitteln läßt.

Bis heute fehlen wichtige thermodynamische Daten der Lanthanoide. Aber auch im Sinne der Aufarbeitung von bestrahlten Brennstäben, für die Darstellung der Lanthanoid-Metalle und zur Erforschung gewisser Gesetzmäßigkeiten innerhalb der Lanthanoid-Reihe ist die Bestimmung thermodynamischer Daten von Lanthanoid-Verbindungen von großem Interesse.

11.2 Apparatives und Meßmethode

Die für die Messung der Dampfphasenhydrolyse verwendete Apparatur ist schematisch in Abbildung 71 dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung ist in (17) und (147) zu finden.



- | | |
|-------------------------------------|---|
| 1 = Reaktionsrohr | 8 = 2 l Meßkolben |
| 2 = elektr. Klappofen | 9 = Rotameter |
| 3 = Glovebox | 10 = Hg-Manometer |
| 4 = Thermostat (mit Wasser gefüllt) | 11 = Adsorptionsröhrchen für H_2O und HBr |
| 5 = HBr -Blubberflaschen | 12 = Blasenähler |
| 6 = U-Rohr mit Quarzwolle | 13 = Hg-Überdruckventil |
| 7 = Mariotte'sche Flasche | 14 = Blasenähler mit H_2O zur evtl. Befeuchtung des N_2 |
- p = hydrostatischer Druck in der Mariotte'schen Flasche

Abb. 71: Apparatur zur Hydrolysemessung

Die Apparatur gestattete die thermodynamische Untersuchung von relativ kleinen Substanzmengen (1-3 mg) und eignete sich somit bestens zur Bearbeitung von stark radioaktiven Präparaten. Bei der gewählten Meßmethode konnte der Reaktionsverlauf direkt, über ein Mikroskop, verfolgt werden.

Bei der Dampfphasenhydrolyse wird die Reaktion eines Gasgemisches aus HBr , H_2O und N_2 (Trägergas) beim Überleiten über ein Gemisch aus Tribromid und Oxidbromid bei einer bestimmten Temperatur beobachtet. Das Probengemisch befindet sich dabei auf der Platinschale einer Salvioni-Quarzfadenwaage im Inneren eines beheizten Quarzrohres mit optischem Fenster (Abbildung 72). Je nach Richtung der Reaktion kommt es, bei einer bestimmten Ofentemperatur, zu einer Gewichts- zu- oder -abnahme. Ist $(P_{\text{HBr}})^2/P_{\text{H}_2\text{O}} < K_p$, so wird das Oxidbromid gebildet (Gewichtsabnahme); bei $(P_{\text{HBr}})^2/P_{\text{H}_2\text{O}} > K_p$ geht die Reaktion dagegen in Richtung Tribromid (Gewichtszunahme). Während einer Messung nimmt der K_p -Wert des Gasgemisches gleichmäßig ab (HBr -Konzentration in den Blubberflaschen wird kleiner) und es werden nacheinander die Bereiche $(P_{\text{HBr}})^2/P_{\text{H}_2\text{O}} > K_p$, $=K_p$, $<K_p$ durchlaufen. Durch gleichzeitiges Analysieren des Gasgemisches (Adsorptionsröhrchen für H_2O und HBr) erhält man zwei K_p -Werte:

- K_{max} , bei dem die Reaktion gerade noch in Richtung Tribromid verläuft und
- K_{min} , bei dem die Reaktion gerade schon in Richtung Oxidbromid verläuft.

Die wahre Gleichgewichtskonstante liegt zwischen diesen beiden Werten.

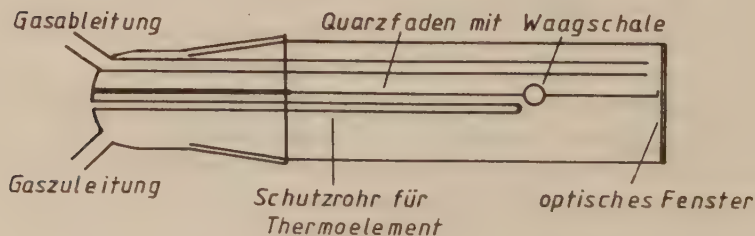


Abb. 72: Reaktionsrohr

Die Ermittlung eines Meßpunktes läßt sich in folgende Schritte unterteilen:

- a) Nach dem Beladen der Salvioni-Waage mit 1,5-3 mg getrocknetem Promethium-Hydroxid wurde der Ofen auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und Stickstoff (Trägergas), beladen mit HBr- und H_2O -Gas, über die Probe geleitet. Der Stickstoff strömte dabei durch die im Thermostaten stehenden HBr-Blubberflaschen. Durch gleichzeitiges Zumischen von reinem HBr wurde das Hydroxid in das Tribromid überführt; die Probe nahm an Gewicht zu. Der tiefste Zeigerstand der Waage, der konstant blieb, wies darauf hin, daß die gesamte Probe in das Tribromid überführt war.
- b) Danach wurde der HBr-Gasstrom abgestellt und der Trägergasstrom mit trockenem Stickstoff verdünnt. Der dadurch erreichte K_p -Wert bewirkte eine quantitative Reaktion in Richtung Oxidbromid, wodurch die obere Stellung der Waage, die konstant blieb, erreicht war. Jetzt war der Meßbereich durch die obere und untere Position des sich an der Waage befindlichen Zeigers eingegrenzt.
- c) Nach Abstellen des trockenen Stickstoffs wurde die Ofentemperatur und die Temperatur des Thermostaten so eingestellt, daß die Reaktion langsam in Richtung Tribromid verlief. Es wurde also nur noch mit HBr und H_2O beladenes Trägergas über die Probe geleitet.
- d) Da während einer Messung das beladene Trägergas mehrere Stunden über die Probe geleitet werden mußte, nahm die HBr-Konzentration in den Blubberflaschen ab. Der sinkende K_p -Wert näherte sich dem Gleichgewichts- K_p -Wert und die Reaktion zum Tribromid wurde langsamer und kam schließlich zum Stillstand. In diesem Bereich lag $K_{\max}$.
- e) Durch weitere Abnahme des K_p -Wertes wurde der Gleichgewichts- K_p -Wert unterschritten und es kam zu einer Reaktionsumkehr in Richtung Oxidbromid (verbunden mit einer Gewichtsabnahme). In diesem Bereich lag $K_{\min}$.

Während der gesamten Versuchsdauer wurden ständig Gasanalysen durchgeführt, so daß der Verlauf des K_p -Wertes im Gasgemisch genau verfolgt werden konnte. Es waren mindestens drei Analysen vor und nach der Reaktionsumkehr notwendig; tatsächlich wurden pro Meßpunkt jedoch 8-12 oder mehr durchgeführt. Für jede Analyse wurden 2 Liter Trägergas in

einer Mariotte'schen Flasche abgemessen; eine Analyse dauerte dabei 25-30 Minuten.

Das Promethium(III)-Bromid wurde in unserem Laboratorium bereits von Scherer unter identischen Bedingungen hergestellt (9), so daß nur noch das Hydrolyseprodukt identifiziert werden mußte. Hierzu wurde in der Hydrolyseapparatur ca. 1 mg Promethium-Hydroxid 20 Minuten im HBr-Gasstrom bei 350 °C erhitzt. Anschließend wurde die Temperatur langsam bis 600 °C gesteigert und dem HBr-Strom wasserdampfhaltiger Stickstoff zugemischt. Der Stickstoff blubberte dabei durch den in Abbildung 71 mit 14 bezeichneten Blasenähler. Nach einer Stunde wurde die Probe abgekühlt und röntgenographisch untersucht. Die erhaltene Debye-Scherrer-Aufnahme wurde mit den von Scherer für das PmOBr und das Pm_2O_3 gefundenen Ergebnissen (9) und mit den ASTM-Daten des SmOBr (ASTM 16-784) verglichen. Das Produkt konnte so eindeutig als PmOBr identifiziert werden und es war somit gesichert, daß unter den Hydrolysebedingungen nur die Reaktion zwischen PmBr_3 und PmOBr stattfindet; es wird kein Oxid gebildet.

11.3 Auswertung der Hydrolysedaten

11.3.1 Berechnung der K_p -Werte

Zur Berechnung der K_p -Werte wurden folgende Gleichungen verwendet:

$$\text{Gasvolumen des Trägerstickstoffs} \quad V_{\text{N}_2} = \frac{\text{ml } \text{H}_2\text{O} \cdot p_{\text{red}} \cdot T_{\text{Th}}}{p_{\text{Luft}} \cdot T_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{I})$$

$$\text{Gasvolumen des HBr} \quad V_{\text{HBr}} = \frac{K_{\text{HBr}} \cdot \text{mg HBr} \cdot T_{\text{Th}}}{p_{\text{Luft}}} \quad (\text{II})$$

$$\text{Gasvolumen des H}_2\text{O} \quad V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mg H}_2\text{O} \cdot T_{\text{Th}}}{p_{\text{Luft}}} \quad (\text{III})$$

Dabei sind:

ml H_2O = aufgefangene Wassermenge in der Mariotte'schen Flasche in ml

P_{red} = $P_{Luft} - P'_{H_2O} - P_{hydr.}$ (Torr)

P_{Luft} = korrigierter Luftdruck in Torr, Barometerkorrektur nach (150)

P'_{H_2O} = Wasserdampfpartialdruck in der Mariotte'schen Flasche

$P_{hydr.}$ = hydrostatischer Druck in der Mariotte'schen Flasche (Torr)

T_{Th} = Thermostatentemperatur in K

T_{H_2O} = Wassertemperatur in der Mariotte'schen Flasche in K

mg HBr = adsorbierte Menge HBr in mg

$$K_{HBr} = \frac{\bar{V} \cdot p_O}{MG_1 \cdot T_O} = 0,7708$$

mg H_2O = adsorbierte Menge H_2O in mg

$$K_{H_2O} = \frac{\bar{V} \cdot p_O}{MG_2 \cdot T_O} = 3,4616$$

$\bar{V}$ = Molvolumen = 22,415 l

p_O = 760 Torr

T_O = 273,16 K

MG_1 = Molekulargewicht von HBr = 80,912

MG_2 = Molekulargewicht von H_2O = 18,016

Weiter gelten folgende Gleichungen:

$$\text{Gesamt volumen des Gasgemisches} \quad V_{ges} = V_{N_2} + V_{HBr} + V_{H_2O} \quad (IV)$$

$$H_2O\text{-Partialdruck} \quad p_{H_2O} = \frac{V_{H_2O} \cdot p_{Luft}}{V_{ges}} \quad (\text{Torr}) \quad (V)$$

$$HBr\text{-Partialdruck} \quad p_{HBr} = \frac{V_{HBr} \cdot p_{Luft}}{V_{ges}} \quad (\text{Torr}) \quad (VI)$$

$$\text{Gleichgewichtskonstante} \quad K_P = \frac{(p_{HBr})^2}{p_{H_2O} \cdot 760} \quad (\text{atm}) \quad (VII)$$

Der Faktor 760 im Nenner der Gleichung (VII) wird durch die Umrechnung von Torr in atm notwendig.

Für diese Rechnungen wurde ein Programm für den TI-59 erstellt (151). Der Rechner wurde zusammen mit dem Drucker PC-100A eingesetzt.

11.3.2 Berechnung der thermodynamischen Daten

Die experimentell bestimmte freie Reaktionsenthalpie ΔG_T° ($\Delta G_{T\text{exp}}^\circ$) läßt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \cdot \ln \bar{K}_p \quad (\text{VIII})$$

hierbei ist
$$\bar{K}_p = \frac{K_{\max} + K_{\min}}{2} \quad (\text{IX})$$

Durch die Kombination der Formeln für die

Reaktionsenthalpie
$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_O + \int_0^T \Delta C_p \, dT, \quad (\text{X})$$

Entropieänderung
$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_O + \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT \quad \text{und} \quad (\text{XI})$$

freie Reaktionsenthalpie
$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (152) \quad (\text{XII})$$

läßt sich die Temperaturabhängigkeit von ΔG_T° angeben zu

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_O + \int_0^T \Delta C_p \, dT - \Delta S_O T - T \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT \quad (\text{XIII})$$

ΔC_p der Hydrolysenreaktion erhält man aus den Molwärmern der beteiligten Verbindungen. Es ergibt sich:

$$\Delta C_p = -13,72 + 9 \cdot 10^{-5} T + 1,26 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad (\text{J/mol} \cdot \text{K}) \quad (\text{XIV}) \quad (149, 153)$$

Die Molwärmern der beteiligten Feststoffe wurden hierbei nach dem Additionsprinzip berechnet (154) und für die Molwärmern der beteiligten Gase in (155) angegebene Gleichungen verwendet.

Durch Einsetzen von Gleichung (XIV) in Gleichung (XIII) erhält man für ΔG_T° folgenden Ausdruck:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_O - \Delta S_O T - 1,372 \cdot 10^{-2} (T - T_1 \ln T) - 4,5 \cdot 10^{-8} T^2 - 63 T^{-1} \quad (\text{kJ/mol}) \quad (\text{XV})$$

Nach Berechnung der beiden Konstanten ΔH_O (in kJ/mol; Achsenabschnitt) und ΔS_O (in kJ/mol·K; Steigung) und Einsetzen in Gleichung (XV) erhält man $\Delta G_{T_{\text{ber}}}^\circ$. Die Differenz zwischen $\Delta G_{T_{\text{exp}}}^\circ$ und $\Delta G_{T_{\text{ber}}}^\circ$ ergibt die Abweichung eines Meßpunktes von der ermittelten Hydrolysengeraden.

Nach Gleichung (X) und (XIV) ergibt sich die Änderung der Reaktionsenthalpie mit der Temperatur zu:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_O - 1,372 \cdot 10^{-2} T + 4,5 \cdot 10^{-8} T^2 - 126 T^{-1} \quad (\text{kJ/mol}) \quad (\text{XVI})$$

Aus den Gleichungen (XI) und (XIV) läßt sich die Entropieänderung berechnen:

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_O - 1,372 \cdot 10^{-2} \ln T + 9 \cdot 10^{-8} T - 63 T^{-2} \quad (\text{kJ/mol}) \quad (\text{XVII})$$

Die Bildungswärme des Oxidbromids erhält man aus der Wärmetönung der Hydrolysenreaktion und den Bildungswärmern der anderen an der Reaktion beteiligten Verbindungen nach:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f(298)}^\circ (\text{PmOBr}) &= \Delta H_{f(298)}^\circ (\text{PmBr}_3) + \Delta H_{f(298)}^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \\ &\quad - 2 \cdot \Delta H_{f(298)}^\circ (\text{HBr}) + \Delta H_{298}^\circ \end{aligned} \quad (\text{XVIII}) \quad (\text{kJ/mol})$$

Die ermittelte Bildungswärme des Oxidbromids stellt nur einen Näherungswert dar, da bisher keine genauen Daten für die Bildungswärme des PmBr_3 bekannt sind. Ein geschätzter Wert wird von Brewer et al. (156), zusammen mit anlogenen Daten anderer Lanthanoide, angegeben (siehe Tabelle 72). Neuere Arbeiten von Hurtgen et al. (157) zeigen jedoch, daß die von Brewer et al. angegebenen Bildungswärmen zu niedrig sind. Ein Vergleich der Daten (Tabelle 72) läßt einen Wert von -864 ± 5 kJ/mol für die Bildungswärme des PmBr_3 realistisch erscheinen. Die für die Berechnung der Bildungswärme des Oxidbromids verwendeten Daten sind in Tabelle 73 zusammengefaßt.

Tabelle 72: Standardbildungswärmen einiger Lanthanoid(III)-Bromide

	L. Brewer et al. (156) kJ/mol	C. Hurtgen et al. (157) kJ/mol	kJ/mol
PrBr_3	-943 ± 13	$-891,4 \pm 1,7$	51
NdBr_3	-934 ± 13	$-873,2 \pm 1,7$	61
PmBr_3	-917 ± 13	- - - -	--
SmBr_3	-905 ± 29	$-857,3 \pm 2,0$	48
GdBr_3	-897 ± 13	$-828,8 \pm 2,4$	68

Tabelle 73: Parameter (bei 298 K) für die Berechnung der Bildungswärme des PmOBr

Parameter	kJ/mol	Lit.
$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O})$	$-241,814 \pm 0,042$	(158, 159)
$\Delta H_f^\circ (\text{HBr})$	$-36,38 \pm 0,17$	(158, 159)
$\Delta H_f^\circ (\text{PmBr}_3)$	-864 ± 5	diese Arbeit (interpoliert)

Für die Berechnungen wurden Programme auf einem TI-59 (151) und einem HP-97 (160) verwendet. Die Ergebnisse aus beiden Programmen zeigten nur geringe Abweichungen, die kleiner als die bestimmten Standardabweichungen waren. Zusätzlich wurde die Korrelation r^2 bestimmt, die ein Maß dafür darstellt, wie gut der Kurvenverlauf mit Gleichung (XV) übereinstimmt. Hierfür ergab sich ein Wert von 0,99989.

11.3.3 Ergebnisse der Dampfphasenhydrolyse des PmBr_3

Die Ergebnisse der Messungen der Dampfphasenhydrolyse des PmBr_3 und die daraus berechneten ΔG_T° -Werte sind in Tabelle 74 zusammengefaßt. Die thermodynamischen Daten der Hydrolysenreaktion wurden unter Verwendung der in Tabelle 74 angegebenen Werte und der Gleichungen (XV)-(XVII) berechnet (siehe Tabelle 75). Hieraus und mit den Daten aus Tabelle 73 wurde schließlich mit Hilfe der Gleichung (XVIII) die Bildungswärme des PmOBr ermittelt zu:

$$\Delta H_{298}^\circ (\text{PmOBr}) = -955 \pm 5 \text{ kJ/mol}$$

Nach Bekanntwerden eines zuverlässigen Wertes für die Bildungswärme des PmBr_3 kann die in der vorliegenden Arbeit berechnete Bildungswärme des PmOBr auf den neuesten Stand gebracht werden.

Die Ergebnisse der Dampfphasenhydrolyse des PmBr_3 sind zusammen mit den Daten des PmCl_3 (17, 146) in Abbildung 73 dargestellt (K_p als Funktion von T^{-1}). Auffällig ist die Tatsache, daß die Neigung der Geraden des Chloridsystems größer ist als die der Geraden des Bromidsystems. Diese Beobachtung stimmt mit den Daten überein, die für die analogen Systeme der benachbarten Lanthanoide erhalten wurden. Während die Hydrolysegeraden des PrBr_3 und PrCl_3 (148) sowie des NdBr_3 und NdCl_3 (147) annähernd parallel verlaufen, bilden die beiden Geraden des Promethium-Systems einen Winkel, obwohl sie sich im untersuchten Temperaturbereich nicht schneiden. Mit steigender Ordnungszahl des Lanthanoids wird die Neigung der Geraden des Chlorids immer steiler, so daß die Gerade des GdCl_3 die des GdBr_3 bereits innerhalb des Meßbereiches schneidet (148).

Tabelle 74: Ergebnisse und ΔG_T° -Werte der Dampfphasenhydrolyse des PmBr_3

T K	T^{-1} $\cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$	$\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ mm Hg	P_{HBr} mm Hg	K_{Pmax}	K_{Pmin}	$\bar{K}_{\text{P}}$	$\Delta G_T^\circ(\text{exp.})$ kJ/mol	$\Delta G_T^\circ(\text{ber.})$ kJ/mol	Δ
856	1,1682	2,458 2,508	349,31 340,12	65,31	60,69	63,00	-29,49	-29,44	-0,05
819	1,2210	2,621 2,613	288,47 273,16	41,78	37,57	39,68	-25,06	-25,11	+0,04
775	1,2903	2,963 2,896	224,59 215,33	22,40	20,41	21,41	-19,74	-19,92	+0,18
754	1,3263	2,733 2,778	191,08 182,80	17,59	15,83	16,71	-17,65	-17,43	-0,22
723	1,3831	2,963 2,822	152,19 142,22	10,29	9,43	9,86	-13,76	-13,75	-0,01
699	1,4306	2,963 2,871	123,30 115,98	6,75	6,16	6,46	-10,84	-10,88	-0,04

Tabelle 75: Thermodynamische Daten der Dampfphasenhydrolyse von PmBr_3

$\Delta H_{\text{O}} = 82,46 \pm 0,86 \text{ kJ/mol}$			
$\Delta S_{\text{O}} = 209,5 \pm 0,2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$			
$\Delta G_{298}^{\circ} = 39,01 \pm 0,92 \text{ kJ/mol}$	$\Delta G_{785}^{\circ} = -21,10 \pm 1,20 \text{ kJ/mol}$		
$\Delta H_{298}^{\circ} = 77,96 \pm 0,86 \text{ kJ/mol}$	$\Delta H_{785}^{\circ} = 71,56 \pm 0,86 \text{ kJ/mol}$		
$\Delta S_{298}^{\circ} = 130,7 \pm 1,1 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$	$\Delta S_{785}^{\circ} = 118,0 \pm 1,1 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$		

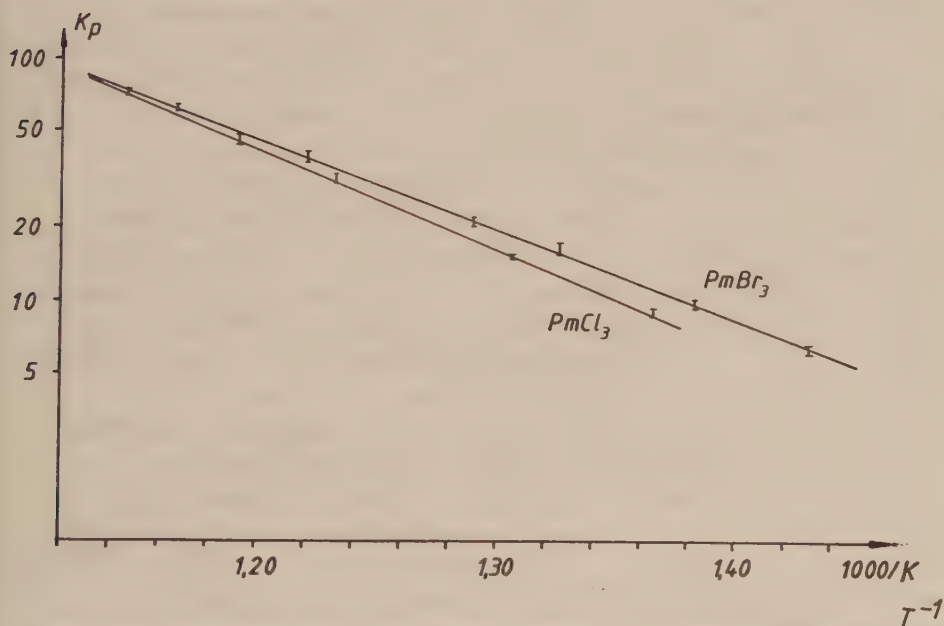


Abb. 73: Graphischer Vergleich der Hydrolysedaten des PmCl_3 (17, 146) und des PmBr_3

Ein Vergleich mit den Hydrolysedaten der anderen Lanthanoid(III)-Bromide zeigt, daß sich die in dieser Arbeit ermittelten Werte, wie erwartet, zwischen dem Neodym(III)- und dem Samarium(III)-Bromid einreihen (siehe Abbildung 74).

Die durch den radioaktiven Zerfall des Pm-147 verursachte Selbsterwärmung der Probe konnte wegen der geringen Substanzmenge vernachlässigt werden.

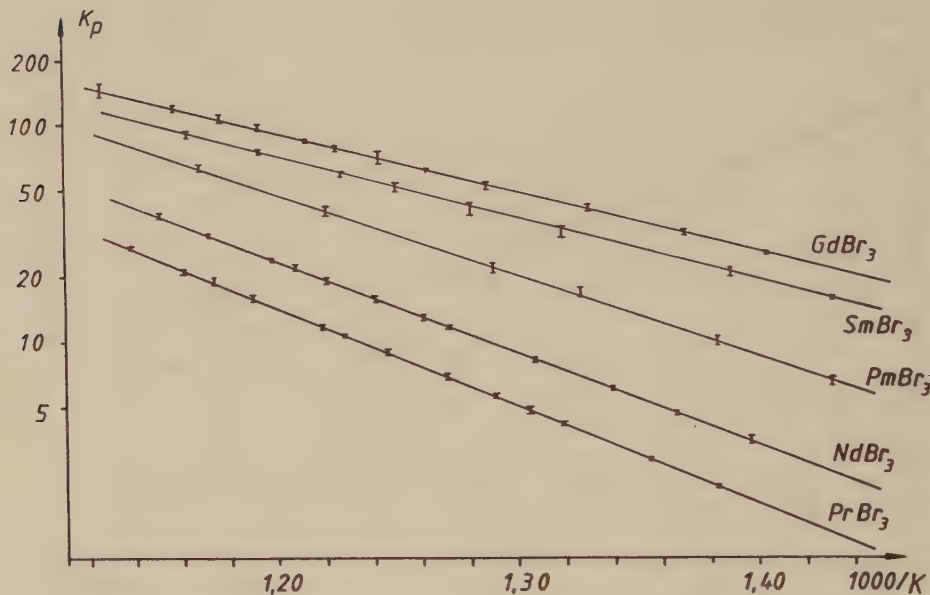


Abb. 74: Vergleich der Hydrolysedaten der bisher vermessenen Lanthanoid(III)-Bromide, $PrBr_3$ (148), $NdBr_3$ (147), $PmBr_3$ (diese Arbeit), $SmBr_3$ (149), $GdBr_3$ (148)

12 Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Chemie des Promethiums konzentrierten sich in erster Linie auf die Präparation und röntgenographische Charakterisierung neuer Verbindungen dieses Elements. Bis auf wenige Ausnahmen wurden, der hohen spezifischen Aktivität des Promethiums ($34,336 \cdot 10^9$ Bq/mg) wegen, Umsetzungen mit Substanzmengen in der Größenordnung von 1 mg durchgeführt, so daß mikrochemische Arbeitsmethoden eingesetzt werden mußten. Tabelle 76 faßt die präparierten und mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen untersuchten Promethium-Verbindungen zusammen. Für einen Teil der charakterisierten Verbindungen wurden beim Vorhandensein von zuverlässigen Atompositionen entsprechender Verbindungen der benachbarten Elemente, zur Überprüfung der Indizierung, Intensitätsrechnungen durchgeführt und Atomabstände berechnet. Den Versuchen mit Promethium gingen Vorversuche mit den nicht radioaktiven Nachbar-elementen Neodym und Samarium voraus, so daß zusätzlich für die Verbindungen dieser Elemente Gitterdaten bestimmt und mit Literaturdaten verglichen werden konnten. Die Gitterparameter isomorpher Nd-, Pm- und Sm-Verbindungen verhalten sich in den meisten Fällen im Sinne der Lanthanoid-Kontraktion.

Bei den Sulfat-Octahydraten und den wasserfreien Sulfaten der Lanthanoide wurden von den Literaturdaten abweichende Röntgendaten ermittelt, die jedoch reproduzierbar waren; die Stöchiometrie dieser Verbindungen konnte analytisch bestätigt werden.

Im Falle des Promethium-Nitrat-Hexahydrats und des Sulfat- und Selenat-Octahydrats wurde differential-thermoanalytisch die Zersetzung bzw. der Wasserabbau untersucht. Thermogravimetrische Messungen an nicht radioaktiven Vergleichssubstanzen wurden zur Interpretation der Ergebnisse herangezogen. Darüberhinaus konnten die Dehydratisierungsenergien des Promethium-Sulfat- und -Selenat-Octahydrats bestimmt werden.

Tabelle 76: Zusammenstellung der in der vorliegenden Arbeit erstmals präparierten Promethium-Verbindungen

Verbindung	Farbe	Symmetrie	a Å	b Å	c Å	β	V Å ³	Z
$\text{Pm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	violettrosa	triklin*	9,19	11,69	6,77	110,67°	633,2	2
$\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	rosa	monoklin	13,61	6,79	18,43	102,34°	1663,1	4
$\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_4$	dunkelrosa	monoklin	21,71	6,86	6,67	109,71°	938,9	4
$\text{Pm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	violettrosa	orthorh.	4,21	4,06	13,27		226,8	2
$\text{Pm}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	rosa	monoklin	13,81	6,95	18,70	102,21°	1754,2	4
Pm_2TeO_6	rosa	hexagonal	10,76		10,16		1018,5	8
$\text{Pm}_6\text{TeO}_{12}$	hellrosa	kubisch	5,43				160,1	
$\text{Pm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	hellrosa							
$\text{Pm}_2(\text{TeO}_3)_3$	rosa	tetragonal	5,68		5,42		174,8	
$\alpha\text{-Pm}_2\text{S}_3$	dunkelbraun	orthorh.	7,39	4,00	15,42		455,8	4
$\gamma\text{-Pm}_2\text{S}_3$	schwarz	kubisch	8,47				607,6	5,33
PmS_2	schwarz	tetragonal	8,02		7,89		508,5	8
$\gamma\text{-Pm}_2\text{Se}_3$	dunkelbraun	kubisch	8,83				688,4	5,33
PmSe_2	schwarz	tetragonal	8,17		8,40		560,7	8

Fortsetzung Tabelle 76:

Verbindung	Farbe	Symmetrie	a	b	c	β	V	Z
			Å	Å	Å		Å ³	
Pm ₂ O ₂ S	graugrün	hexagonal	3,89		6,70		87,8	1
Pm ₂ O ₂ Se	grau	hexagonal	3,88		7,18		93,8	1
Pm ₂ O ₂ Te	olivgrün	tetragonal	4,04		12,81		208,7	2
Pm ₆ MoO ₁₂	senfgelb	kubisch	5,40				157,5	
Pm ₆ WO ₁₂	hellrosa	tetragonal	5,38		5,45		157,8	
Pm ₆ UO ₁₂	rostbraun	hexagonal	10,15		9,55		852,1	3
Pm ₂ MoO ₆	dunkelrosa	tetragonal	3,94		15,85		246,1	2
Pm ₂ WO ₆	hellrosa	monoklin						
Pm ₂ UO ₆	rostbraun	kubisch	5,42				159,2	

* $\alpha = 89,38^\circ$ $\gamma = 110,32^\circ$

Im Hinblick auf die Herstellung von Bremsstrahlenquellen waren Promethium-Wolfram- bzw. Promethium-Uran-Mischoxide von Interesse. γ -spektrometrische Untersuchungen ergaben, daß durch die β -Strahlung des ^{147}Pm im Falle des Wolframs K-Linien und im Falle des Urans L-Linien angeregt werden.

Erstmals wurden auch mit dem Promethium-Sulfat-Octahydrat von einer reinen Promethium-Verbindung Kristall-Absorptionsspektren bis zur Temperatur des flüssigen Heliums aufgenommen. Die Ergebnisse wurden mit dem Lösungs-Absorptionsspektrum des Promethiums verglichen.

Die Messung der Gleichgewichtskonstanten K_p der Dampfphasenhydrolyse des Promethium(III)-Bromids stellt einen weiteren Beitrag zur physikalischen Chemie des Promethiums dar. Es wurde damit die Lücke in der Reihe ähnlicher Messungen mit Pr, Nd, Sm und Gd geschlossen. Mit den Ergebnissen der Hydrolysemessungen war es möglich, die Bildungsenthalpie des Promethium-Oxidbromids zu bestimmen.

Für eine eventuelle technische Darstellung von Lichtquellen auf Promethiumbasis würden sich die in dieser Arbeit präparierten Promethium-Sulfide anbieten. Bei diesen Verbindungen wurde ein ungewöhnlich starkes Leuchten beobachtet, welches das dem Promethium eigene Leuchten um ein Vielfaches übertraf. Untersuchungen hierzu stehen noch aus.

Für ein weiteres Forschungsvorhaben zur Chemie des Promethiums wäre die Darstellung des metallischen Promethiums von Interesse; hiervon ausgehend könnte eine große Anzahl neuer Verbindungen hergestellt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Vorversuche zur Darstellung von Verbindungen des Promethiums in der zweiwertigen Oxidationsstufe durchgeführt. Es stellte sich dabei heraus, daß die Darstellung derartiger Verbindungen am ehesten über das metallische Promethium zu bewerkstelligen sein wird. In der vorliegenden Arbeit wurde darüber nicht gesondert berichtet, da dieses Teilvorhaben nur bis zum Stadium der Vorversuche bearbeitet werden konnte.

Da in unserem Laboratorium zur Zeit keine geeignete Apparatur zur Herstellung des Promethium-Metalls zur Verfügung steht, konnten auch keine Telluride präpariert werden; die Darstellung von Promethium-Pniktiden müßte ebenfalls über das Metall erfolgen.

Darüberhinaus bieten sich für ein weiteres Vorhaben Untersuchungen zum

magnetischen Verhalten ausgewählter Promethium-Verbindungen an, da in unserem Laboratorium ein Suszeptometer für derartige Messungen zu Verfügung stehen wird. Mit diesem Gerät könnten auch Pm^{2+} -Verbindungen einwandfrei identifiziert werden.

13 Literatur

- 1) J. A. Marinsky and L. E. Glendenin
CC-2829 (1945)
- 2) G. W. Parker and P. M. Lantz
ORNL-75 (1948)
- 3) O. Erämetsä
Including Metallurgy Series No. 37
Helsinki 1965
- 4) M. Attrep, Jr.
The Radiochemical Measurement of Promethium Isotopes
in Nature
Dissertation, University of Arkansas
Fayetteville, Ark., 1965
- 5) F. D. S. Butement
Nature 167, 400 (1951)
- 6) E. G. Funk, Jr., J. W. Mihelich and C. F. Schwerdtfeger
TID-6458 (1960)
Phys. Rev. 120, 1781 (1960)
- 7) L. R. Bunney and E. M. Scadden
J. Inorg. Chem. 29, 2497 (1967)
- 8) V. Scherer
Zur Chemie des Promethiums
Dissertation, Universität München, 1966
- 9) F. Weigel, V. Scherer und H. Henschel
Radiochim. Acta 4, 18 (1965)

- 10) F. Weigel und V. Scherer
Radiochim. Acta 4, 197 (1965)
- 11) F. Weigel und V. Scherer
Radiochim. Acta 7, 40 (1967)
- 12) F. Weigel und V. Scherer
Radiochim. Acta 7, 46 (1967)
- 13) F. Weigel und V. Scherer
Radiochim. Acta 7, 50 (1967)
- 14) F. Weigel und V. Scherer
Radiochim. Acta 7, 72 (1967)
- 15) F. Weigel und V. Scherer
Radiochim. Acta 13, 6 (1970)
- 16) F. Weigel
Angew. Chem. 75, 451 (1963)
- 17) V. Wishnevsky
Über die Dampfphasenhydrolyse einiger
Lanthaniden-(III)-Chloride
Dissertation, Universität München, 1968
- 18) F. Weigel
Fortschr. Chem. Forsch. 12, 539, (1969)
- 19) F. Weigel
Chemiker-Zeitung 102, 339 (1978)
- 20) E. J. Wheelwright
Promethium Technologie
American Nuclear Society (1973)
Hinsdale, Illinois 60521, USA

- 21) R. Kohl
Ein Beitrag zur präparativen Mikrochemie und
Strukturchemie des Elements 96, Curium
Dissertation, Universität München, 1984
- 22) O. Becker, G. Hoffmann
Privatmitteilung, 1987
- 23) K. Yvon, W. Jeitschko and E. Parthé
J. Appl. Cryst. 10, 73 (1977)
- 24) D. Schultze
Differentialthermoanalyse
Verlag Chemie GmbH
Weinheim, 1969
- 25) O. Kubaschewski, E. LL. Evans and C. B. Alcock
Metallurgical Thermochemistry, Vol. 1, 4th Ed.
Pergamon Press (1967)
- 26) Chemiker Kalender
Springer Verlag 1956
- 27) W. H. Hale, Jr. and W. C. Moseley
J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 165 (1973)
- 28) G. W. Lantz and P. M. Lantz
AECD-2160 (1948)
- 29) F. Weigel
Präparative und röntgenographische Untersuchungen
an stark radioaktiven Stoffen
Habilitationsschrift, Universität München, 1965
- 30) K. E. Mironov, A. P. Popov and E. M. Moroz
Russ. J. Inorg. Chem. 14, 165 (1969)

- 31) G. Odent, E. Charetteur et M.-H. Duperray
Revue de Chimie minerale 12, 17 (1975)
- 32) I. Z. Babievskaya and F. M. Perel'man
Russ. J. Inorg. Chem. 11, 971 (1966)
- 33) I. M. Rumanova, G. F. Volodina and N. V. Belov
Soviet Phys.-Cryst. 9, 545 (1965)
- 34) B. N. Ivanov-Emin, Z. K. Odinets, B. E. Zaitsev, V. M. Akimov,
M. Arias de Pasqual and A. I. Ezkov
Russ. J. Inorg. Chem. 19, 1266 (1974)
- 35) K. E. Mironov, A. P. Popov, E. D. Ruchkin and S. S. Baltzanov
Izv. Sibir. Otdel. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk 7, 44 (1964)
- 36) W. W. Wendlandt
Anal. Chim. Acta 15, 434 (1956)
- 37) D. M. Chizhikov, B. N. Rabinovich and E. A. Subbotina
Russ. J. Inorg. Chem. 10, 1373 (1965)
- 38) A. K. Molodkin, Z. K. Odinets, O. Vargas Ponce and B. E. Zaitsev
Russ. J. Inorg. Chem. 21, 1285 (1976)
- 39) V. I. Iveronova, U. P. Torasova, Z. K. Zolina, G. U. Markhasin,
I. M. Sukhodreva
Z. Fiz. Khim. SSSR 29, 314 (1955)
- 40) N. N. Mironov, T. N. Tarkhova, I. M. Trofimova, I. M. Polyashov
and I. A. Grishin
Russ. J. Inorg. Chem. 13, 924 (1968)
- 41) V. I. Ivanov
Sov. Phys.-Cryst. 9, 553 (1965)

- 42) V. I. Ivanov
Sovrem Metody Anal. 50 (1968)
- 43) E. Gebert Sherry
J. Solid State Chem. 21, 271 (1976)
- 44) W. W. Wendlandt
J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 51 (1958)
- 45) W. W. Wendlandt and T. D. George
J. Inorg. Nucl. Chem. 19, 245 (1961)
- 46) L. A. Alekseenko, A. F. Lemenkova and V. V. Serebrennikov
Russ. J. Inorg. Chem. 4, 621 (1959)
- 47) N. Bukovec, P. Bukovec, J. Siftar
Vestn. Sloven. Kem. Drustva 22, 5 (1975)
(entnommen: Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie
Band C8, 8. Aufl., S. 54 (1981))
- 48) M. W. Nathans and W. W. Wendlandt
J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 869 (1962)
- 49) E. V. Margulis, M. M. Shokarev, V. N. Novoselova and
F. I. Vershinia
Russ. J. Inorg. Chem. 15, 745 (1970)
- 50) P. Sirotinkin, A. N. Pokrovskii and L. M. Kovba
Mosc. Univ. Chem. Bull. 32, 81 (1977)
- 51) S. P. Sirotinkin, A. N. Pokrovskii and L. M. Kovba
Russ. J. Inorg. Chem. 23, 630 (1978)
- 52) R. Ballestracci, J. Mareschal
Mat. Res. Bull. 2, 993 (1967)

- 53) A. A. Grizik, N. G. Abdullina and N. M. Garifdzhanova
Russ. J. Inorg. Chem. 18, 313 (1973)
- 54) J. A. Fahey
Proc. 12th Rare Earth Res. Conf. 2, 762 (1976)
Vail. Colo.
- 55) L. L. Zaitseva, M. I. Konarev and A. A. Kruglov
Russ. J. Inorg. Chem. 10, 783 (1965)
- 56) R. G. Haire and J. A. Fahey
J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 837 (1977)
- 57) R. Perret, F. Clerg et B. Rosso
Bull. Soc. Chim. 3, 777 (1969)
- 58) B. Hajek, N. Novotna and J. Hradilova
J. Less-Common Met. 66, 121 (1979)
- 59) Gmelin
Handbuch der Anorganischen Chemie
Band C9, 8. Aufl., S. 455 (1986)
- 60) J. N. Friend
J. Chem. Soc. 2410 (1932)
- 61) J. N. Friend
J. Chem. Soc. 1802 (1931)
- 62) M. A. Nabar, S. V. Paralkar
Thermochim. Acta 35, 287 (1980)
- 63) N. P. Belik, V. V. Serebrennikov
Russ. J. Inorg. Chem. 17, 3 (1972)

- 64) ASTM-Karte 23-1258
Inorg. Mat. 5, 1451 (1969)
- 65) C. G. Gonzales, R. A. Guedes De Carvalho
J. Chromatog. 136, 176 (1977)
- 66) S. Natansohn
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 741 (1968)
- 67) G. Blasse
J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3335 (1969)
- 68) G. Blasse, J. G. Kamphorst
Z. Naturforsch. 296, 153 (1974)
- 69) V. I. Moskalenko, M. B. Varfolomeev, A. K. Molodkin and
K. I. Petrov
Russ. J. Inorg. Chem. 21, 823 (1976)
- 70) V. I. Moskalenko, M. B. Varfolomeev, K. I. Petrov and
A. K. Molodkin
Russ. J. Inorg. 20, 46 (1975)
- 71) N. I. Moskalenko, M. B. Varfolomeev, A. K. Molodkin and
K. I. Petrov
Russ. J. Inorg. Chem. 22, 1641 (1977)
- 72) G. S. Savchenko, I. V. Tananaev and A. N. Volodina
Inorg. Mat. (USSR) 4, 965 (1968)
ASTM-Karte 22-450
- 73) A. S. Znamenskaya and L. N. Komissarova
Russ. J. Inorg. Chem. 18, 458 (1973)
- 74) L. Ya. Markovski, M. S. Soboleva and Yu. P. Sapozhnikov
Zh. Prikl. Khim. SSSR 38, 717 (1965)

- 75) Gmelin
Handbuch der Anorganischen Chemie
Band C9, 8. Aufl., S. 425 (1986)
- 76) A. L. Voloshina, V. A. Obolonchik
Ukr. Khim. Zh. 48, 1028 (1982)
(entnommen: Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie,
Band C10, 8. Aufl., S. 307 (1987))
- 77) J. Dobrowolski
Roczniki Chem. 40, 1169 (1966)
(entnommen: Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie,
Band C10, 8. Aufl., S. 304 (1987))
- 78) M. J. Redman, W. P. Binnie and J. R. Carter
J. Less-Common Met. 16, 407 (1968)
- 79) O. Becker
Privatmitteilung, 1987
- 80) J. Flahaut et P. Laruelle
Progress on the Science and Technology of the Rare Earth
Vol. 3, 149 (1968)
LeRoy Eyring, Pergamon Press
- 81) J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, M. P. Pardo,
S. M. Golabi et L. Domange
Acta Cryst. 19, 14 (1965)
- 82) J. Flahaut, P. Laruelle, M. P. Pardo et M. Guittard
Bull. Soc. Chim. 1399 (1965)
- 83) A. A. Eliseev, S. I. Uspenskaya, A. A. Fedorov
Russ. J. Inorg. Chem. 15, 1036 (1970)

- 84) J. Flahaut
Collection de Monographies de Chimie 127 (1969)
Masson, Paris
- 85) P. Besançon
J. Solid State Chem. 7, 232 (1973)
- 86) W. Klemm, K. Meisel und H. U. v. Vogel
Z. Anorg. Chem. 190, 123 (1930)
- 87) ASTM-Karte 21-581
- 88) ASTM-Karte 21-1061
- 89) A. A. Eliseev, S. I. Uspenskaya, A. A. Fedorov and
V. A. Tolstova
J. Struct. Chem (USSR) 13, 66 (1972)
- 90) G. Sallavuard et R. A. Paris
C. R. Acad. Sc. Paris 271 (1970)
- 91) M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard et
M. Patrie
Bull. Soc. Chim. 221 (1960)
- 92) A. A. Grizik and G. P. Borodulenko
Russ. J. Inorg. Chem. 22, 299 (1977)
- 93) W. H. Zachariasen
Acta Cryst. 2, 57 (1949)
- 94) ASTM-Karte 26-1450
- 95) ASTM-Karte 21-1480

- 96) J. Flahaut, M. Guittard et M. Patrie
Bull. Soc. Chim. 1917 (1959)
- 97) A. A. Eliseev, S. I. Uspenskaya and T. A. Kolganova
Russ. J. Inorg. Chem. 17, 1222 (1972)
- 98) A. A. Eliseev, V. A. Tolstova and G. M. Kuz'micheva
Russ. J. Inorg. Chem. 23, 1759 (1978)
- 99) S. A. Ring and M. Tecotzky
Inorg. Chem. 9, 1084 (1970)
- 100) W. Klemm und A. Koczy
Z. Anorg. Chem. 233, 84 (1937)
- 101) Mlle Guittard, MM. A. Benacerraf et J. Flahaut
Ann. Chim. 9, 25 (1964)
- 102) J. F. Miller and R. C. Himes
Rare Earth Research 232 (1961)
Mac Millan Co., New York
- 103) J. F. Miller L. K. Matson and R. C. Himes
Rare Earth Research 135 (1962)
Gordon and Breach, New York, London
- 104) G. Brauer
Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie
Bd. II, 3. Aufl., Selten-Erd-Metalle, S. 1099 (1978)
- 105) ASTM-Karte 19-823
- 106) G. Brauer
Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie
Bd. II, 3. Aufl., Selten-Erd-Metalle, S. 1101 (1978)

- 107) R. Wang and H. Steinfink
Inorg. Chem. 6, 1685 (1967)
- 108) A. Benacerraf, L. Domange et J. Flahaut
Compt. Rend. 248, 1672 (1959)
- 109) ASTM-Karte 19-1011
- 110) ASTM-Karte 19-816
- 111) ASTM-Karte 20-1022
- 112) V. A. Obolonchik, T. M. Mikhлина
Ukr. Khim. Zh. 32, 567 (1966)
- 113) M. Montignie
Bull. Soc. Chim. 748 (1947)
- 114) Gmelin
Handbuch der Anorganischen Chemie
Band C7, 8. Aufl., S. 560-563 (1983)
- 115) ASTM-Karte 27-321
- 116) H. A. Eick
J. Am. Chem. Soc. 80, 43 (1958)
- 117) W. H. Zachariasen
Acta Cryst. 2, 60 (1949)
- 118) J. Rossat-Mignod, G. Quezel, A. Berton, J. Chaussy
Phys. Status Solidi 49, 148 (1972)
- 119) M. Leskelä and L. Niinistö
J. Solid State Chem. 19, 245 (1976)

- 120) H. A. Eick
Acta Cryst. 13, 161 (1960)
- 121) M. Guittard, J. Flahaut et L. Domange
Acta Cryst. 21, 832 (1966)
- 122) R. A. Kent and H. A. Eick
Inorg. Chem. 1, 956 (1965)
- 123) P. M. Raccach, J. M. Longo and H. A. Eick
Inorg. Chem. 6, 1471 (1967)
- 124) M.-P. Pardo, J. Flahaut et L. Domange
Compt. Rend. 255, 937 (1962)
- 125) N. Starfelt and J. Cederlund
Phys. Rev. 105, 241 (1957)
- 126) L. Voyvodic, C. C. Stone
AECU-4085 (1959)
- 127) C. J. Kerschner and R. J. De Sando
J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 2911 (1970)
- 128) E. A. Aitken, S. F. Bartram and E. F. Juenke
Inorg. Chem. 3, 949 (1964)
- 129) V. K. Trunov, G. I. Tyushevskaya and N. S. Afonskii
Russ. J. Inorg. Chem. 13, 491 (1968)
- 130) ASTM-Karte 24-1111
- 131) ASTM-Karte 22-744
- 132) ASTM-Karte 19-830

- 133) ASTM-Karte 20-1357
- 134) ASTM-Karte 24-780
- 135) ASTM-Karte 23-1267
- 136) U. Reus and W. Westermeier
Atomic Data and Nuclear Data Tables
Vol. 29, No. 2, Sept. 1983
Academic Press, New York, London
- 137) F. Weigel und V. Scherer
Radiochim. Acta 13, 63 (1970)
- 138) G. W. Parker and P. M. Lantz
J. Am. Chem. Soc. 72, 2834 (1950)
- 139) W. F. Meggers, B. F. Scribner and W. R. Bozman
J. Res. Nat. Bur. Stand. 46, 85 (1951)
- 140) J. B. Gruber and J. G. Conway
J. Inorg. Nucl. Chem. 14, 303 (1960)
- 141) W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak
ANL-7358 (1968)
- 142) D. C. Stewart
ANL-4812 (1966)
- 143) W. Baer, J. G. Conway and S. P. Davis
J. Chem. Phys. 59, 2294 (1973)
- 144) M. Döring
Diplomarbeit, Universität München, 1985

- 145) C. W. Koch, A. Broido and B. B. Cunningham
J. Am. Chem. Soc. 74, 2349 (1952)
- 146) F. Weigel, V. Wishnevsky, V. Scherer und M. van Ghemen
Radiochim. Acta 11, 38 (1969)
- 147) F. Weigel, V. Wishnevsky and R. Güldner
J. Less-Common Met. 75, 89 (1980)
- 148) F. Weigel, V. Wishnevsky and R. Güldner
J. Less-Common Met. 85, 137 (1982)
- 149) V. Wishnevsky, F. Weigel, M. Eiswirth and R. Schwankner
J. Less-Common Met. 91, 309 (1983)
- 150) Küster, Thiel, Fischbeck
Logarithmische Rechentafel
Walter de Gruyter und Co.,
Berlin 1972
- 151) T. Lehmann
Privatmitteilung 1983
- 152) G. W. Castellan
Physikal Chemistry, 2nd edn.
Addiso-Wesley Publishing Co.,
Reading, Massachusetts (1973)
- 153) R. Güldner
Über die Dampfphasenhydrolyse einiger
Lanthaniden- und Actiniden-(III)-bromide
Dissertation, Universität München, 1980

- 154) G. N. Lewis and M. Randall
Thermodynamics
Mc Graw-Hill Book Co.
New York 1923
- 155) K. K. Kelley
Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy
US Bureau of Mines, Bulletin 584 (1960)
- 156) L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles and N. L. Lofgren
in L. L. Quill
Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials:
Thermodynamics
National Energie Series, Div. IV, Vol. 19B
McGraw-Hill, New York 1950
- 157) C. Hurtgen, D. Brown and J. Fuger
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 70 (1980)
- 158) CODATA Secretariat
CODATA recommended key values for Thermodynamics 1977
CODATA Bull. 28 (1978)
- 159) D. R. Stull and H. Prophet
JANAF thermochemical tables, 2nd edn.
NBS Natl. Stand. Ref. Data Series 37 (1970)
(National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce)
- 160) M. Eiswirth
Privatmitteilung 1983

Lebenslauf

Wolfgang Theissig

geboren am 27.07.1955 in Trostberg

Familienstand: verheiratet, 1 Kind

1961 - 1966	Volksschule Trostberg
1966 - 1976	Chiemgau-Gymnasium Traunstein (mathematisch-naturwissenschaftlicher Zweig)
25.6.1976	Abitur
1.7.1976 - 30.9.1977	Wehrdienst
Nov. 1977 - Okt. 1983	Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians- Universität München
24.7.1980	Diplom-Vorprüfung
4.10.1983	Diplom-Hauptprüfung
Jan. 1983 - Okt. 1983	Diplom-Arbeit unter Anleitung von Prof. Dr. F. Weigel
Nov. 1983 - Dez. 1987	Doktorarbeit in der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Prof. Dr. F. Weigel
seit Jan. 1988	in einem mittelständischen Industriebetrieb angestellt

